ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

123. BAND

MIT 61 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1942

Z. anal. Chem.

Inhalt des 123. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Bäckström, H. L. J., Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen (mit 4 Abbildungen) 96

Brintzinger, H. und **Hesse, B.**, Jodbestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler bzw. Wurzschmitt-Zimmermann 13

Castiglioni, A., Nachweis von Oxalsäure neben Citronensäure 403

Castiglioni, A., Über Piperazinbestimmung. IV. Bromoacidimetrische Bestimmung 405

Enning, W., Qualitativer Nachweis von Blei in Kraftstoffen 22

Erber, W., Über die Jodidbestimmung mit Hilfe von EisenIII-chlorid und ihre Anwendung zur Trennung von Chlor-Ion und zur Silberbestimmung (mit 1 Abbildung) 161

Foschini, A. und **Talenti, M.**, Ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Milch und anderen Flüssigkeiten (mit 2 Abbildungen) 408

Fuchs, P., Stöchiometrische Bemerkungen 333

Fuchshuber, H., Die Kieselsäuresynthese und ihre Anwendung in der analytischen Chemie (mit 1 Abbildung) 9

Funk, H., Über die quantitative Bestimmung des Zinks und des Cadmiums durch Fällung mit anthranilsaurem Natrium 241

Goehring, Margot, Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen 399

Hurka, W., Eine acidimetrische Chloridbestimmung 165

Krügel, C., Dreyspring, C. und **Lotthammer, R.**, Beitrag zum Borproblem 15

Kühnel Hagen, S., Über die Bestimmung von Borsäure neben Essigsäure (mit 1 Abbildung) 187

Lang, R. und **Kurtenacker, H.**, Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Dithionat 81

Lang, R. und **Kurtenacker, H.**, Oxydimetrische Methoden zur Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Polythionat 169

Murgulescu, I. G. und **Alexa, Maria**, Die Verwendung der HexamminkobaltIII-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse II. Die konduktometrische Titration der EisenII- und EisenIII-cyanide (mit 2 Abbildungen) 338

Murgulescu, I. G. und **Alexa, Vasile**, Die Verwendung der HexamminkobaltIII-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse III. Die konduktometrische Titration der Vanadate (mit 2 Abbildungen) 341

Murgulescu, I. G. und **Drăgulescu, C.**, Über die Verwendung der HexamminkobaltIII-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse I. Die gewichtsanalytische Bestimmung der EisenIII-cyanide [mit 1 Abbildung] 272

Murgulescu, I. G. und **Drăgulescu, C.**, Die Verwendung der HexamminkobaltIII-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse IV. Die potentiometrische Titration der EisenII-cyanide (mit 1 Abbildung) 346

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Seite

Ripan, Raluca, Maßanalytische Bestimmung von Blei-Ion als unlösliche Bleiverbindung unter Benutzung von Diphenylcarbazon als Indikator 244

Schulek, E. und **Floderer, I.,** Beiträge zur jodometrischen Nitritbestimmung (mit 2 Abbildungen) 198

Schulek, E. und **Szeghö, F.,** Über volumetrische Lösungen. Die schnelle und bequeme Herstellung der 0,1 n-Salzsäure und 0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000 im Laboratorium (mit 4 Abbildungen) 252

Stumpf, K. E., Zum mikrochemischen Nachweis von Beryllium mit Ammoniummolybdat (mit 10 Abbildungen) 1

Uhl, F. A., Eine neue Misch- und Meßpipette (mit 1 Abbildung) . . . 321

Uhl, F. A., Die Bestimmung kleiner Kalimengen mit einfachen Mitteln (mit 1 Abbildung) 322

Vastagh, G., Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Stoffen (Ölfarben, Pflanzenschutzmitteln, Staub usw.) 279

Wanag, G., Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. IV. Nachweis verschiedener Amine mittels Methyl-bindons . . 292

Weiner, R., Die potentiometrische Titration cyankalischer Kupferlösungen (mit 7 Abbildungen) 385

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler. K. Fresenius. R. Fresenius.

Vakuumröhrenvoltmeter (L. E. West und R. J. Robinson) [mit 2 Abbildungen] 112

Nachweis von Eisen II-cyanid (W. C. Oelke) 113

Zange für Verbrennungsschiffchen (H. F. Priest) [mit 1 Abbildung] 113

Apparat zur Konstanthaltung des Niveaus (F. E. Holmes) [mit 2 Abbildungen] 114

Zeitmeßvorrichtung für Viscositätsbestimmungen (E. M. Fry jun. und E. L. Baldeschwieler) 114

Saugfiltrierapparat (E. T. Fukunaga und L. A. Dean) [mit 1 Abbildung] 115

Literatur (G. Schwarzenbach. H. Ulich. G. Kortüm. B. Lange. Walter Gerlach und Else Riedl. A. Skrabal. R. Klement. Wolfgang Ostwald) 349

Konduktometrie (E. W. Kanning und E. H. Lewis) 353

Potentiometrie (P. Dickens und G. Thanheiser. O. Niezoldi) . 353

Polarographie (M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch und E. Krath. A. M. Dymow, T. D. Kubyschkina und N. S. Poliektowa. Ju. S. Ljalikow) [mit 1 Abbildung] 354

Colorimetrische, spektrophotometrische, photometrische und spektrographische Methoden (A. Thiel, H. Heinrich und E. van Hengel. W. B. Fortune und M. G. Mellon. H. W. Swank und M. G. Mellon. G. A. Butenko und B. A. Geller. G. Bogatzki. K. Dietrich und K. Schmitt. G. Geuer. H. B. Vincent, R. A. Sawyer und A. M. Sampson. S. Pastore. O. Masi) 414

Seite

Elektrometrische Titration (Je. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa) 423

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. A. Eichler. K. Fresenius. R. Fresenius. R. Klockmann. Edith Kroupa. R. Reissner.

Literatur (S. W. Souci. F. Fischler. H. Thies) 23

Gold (G. Claus, Fr. Hegemann und Fr. Rost) [mit 1 Abbildung] . 24

Farbreaktion von elementarem Schwefel mit Pyridin (H. Sommer. W. H. Cole. J. H. Ross) 27

Platin (W. B. Pollard) [mit 1 Abbildung] 116

Blei (E. A. Coakill. S. Ju. Fainberg. G. A. Fedorowitsch. R. Salmoni. P. S. Tutundžik. D. M. Hubbard. N. Ch. Aidinjan und W. Ja. Werschkowski. M. Jegorow. V. Hovorka) 123

Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit Salicylaldoxim (D. E. Howe und M. G. Mellon) 129

Colorimetrische Kupferbestimmung mit Triäthanolamin (J. H. Yoe und C. J. Barton. C. J. Barton und J. H. Yoe) 131

Eisen und Stahl (P. Schong. R. Stumper. K. Quandel. J. L. Hague und H. A. Bright. E. T. Allen und E. G. Zies. L. F. Rader und W. L. Hill. W. Fischer und F. Stachel) [mit 1 Abbildung] 209

Aluminium und Aluminiumlegierungen (R. Bauer und J. Eisen) . 215

Mikroanalyse von Stahl (W. Koch. A. Portevin und A. Leroy. N. W. Solotarewa) 217

Trennung und Bestimmung von Selen in Bleilegierungen (B. S. Evans) 305

Selen und Tellur (S. T. Wolkow. W. K. Semel. W. C. Coleman und C. R. McCrosky) 306

Sulfat (G. G. Manov und P. L. Kirk. W. N. Skworzow) . . 308

Mikrochemische Methoden in der Eisen- und Stahlindustrie (P. Klinger) 309

Literatur (S. W. Souci. F. Fischler. H. Thies. E. Merck) . . 358

Tüpfelreaktion zur Bestimmung von Titan (M. W. Gaptschenko und O. G. Scheinziss) 359

Mikrobestimmung von Eisen(II) in Gesteinen und Silicatmineralien (M. Shioiri und S. Mitui. J. P. Cooke) [mit 1 Abbildung] . . 359

Sulfattitration mit Tetraoxychinon als Indikator (W. A. Peabody und R. S. Fisher) 362

Bestimmung von Osmium in Bleikönigen (J. J. Russell, F. E. Beamish und J. Seath) 423

Probieren auf Metalle der Platingruppe (C. C. Downie. O. Ruff und F. Bornemann) 426

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

W. Dehio. Elisabeth Egenolf. K. Fresenius. R. Fresenius.

Literatur (E. Clar. J. Houben. F. Hitzler. Walter Fischer. E. Pfankuch. W. Steinkopf. L. Gattermann) 363

Seite

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen (D. Davidson. E. W. D. Huffmann) 29
Analyse von Mischungen aliphatischer Säuren (S. T. Schicktanz, W. J. Steele und A. C. Blaisdell) 30
Einwirkung von Kohlenhydraten auf die Carotinbestimmung (E. J. Lease und J. H. Mitchell) 31
Bestimmung von Xylidinen (W. Seaman, A. R. Norton und R. W. Mason) 31
Bestimmung von Kohlenstoff in organischem Material (B. E. Christensen, R. Wong und J. F. Facer. B. E. Christensen und R. Carlton) [mit 1 Abbildung] 33
Erkennung von Stärken (W. L. Morgan) 34
Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (L. T. Hallett und J. W. Kuipers) [mit 1 Abbildung]. . . . 35
Mikrobestimmung von Acetylen und Benzoldampf (F. E. Blacet, A. L. Sellers und W. J. Blaedel. L. M. Dennis und Ellen S. Mc Carthy. F. E. Blacet und G. D. Mac Donald) [mit 1 Abbildung] 36
Büchnertrichter für qualitative Analyse (C. A. Roswell) [mit 1 Abbildung] 133
Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (R. O. Clark und G. H. Stillson) 133
Kritische Lösungstemperaturen und Anilinpunkte von Butankohlenwasserstoffen (C. G. Ludeman) [mit 1 Abbildung] 133
Erkennung von Alkoholen (B. T. Dewey und N. F. Witt) 135
Nachweis für restliches Chlor (F. J. Hallinan) 136
Untersuchung organometallischer Fragen (W. L. Gilliland) . . . 136
Mikrobestimmung des durch Verbrennung erhaltenen Sulfates (L. T. Hallett und J. W. Kuipers) 137
Reduktion von 2-Naphthol-azoxylen (W. Seaman, A. R. Norton und J. Hugonet) 222
Bestimmung von Stickstoff in komplexen Cyaniden von Schwermetallen (W. Je. Tischtschenko und A. M. Ssamssonija) . 364
Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen (V. Dostál) . 364
Analyse eines Gemisches aromatischer Kohlenwasserstoffe (B. Ja. Sweschnikow) 365
Bestimmung von Acridinverbindungen mit Methylenblau (A. Bollinger) 365
Spektrophotometrische Bestimmung von organisch gebundenem Phosphor (B. L. Horecker, T. S. Ma und Erwin Haas) . . . 366

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius.

Literatur (W. Ziegelmayer. W. Diemair) 37
Gärungsgewerbe (E. Schild und O. Geiger. K. Ssotonin. J. G. Megaloikonomos. N. D. Ierussalimski und M. N. Bechterewa. R. Goldfarb. M. Ssobornow. A. Jegorow. S. Schumskaja. M. Weißmann. N. Altman und G. Nessterenko. W. Jerschow. B. Drews. E. Hackländer und W. Zeidler) 39

Seite

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Luft (F. F. Morehead) [mit 2 Abbildungen] 41

Über die Wijssche Jodmethode (J. W. Mc Cutcheon. American Oil Chemists Society) 138

Eisengehalt von Brot (C. Hoffman, T. R. Schweitzer und G. Dalby. O. B. Winter) 140

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. A. Gehring. L. Hänel. W. Herzog. Edith Kroupa.

Kautschuk (J. G. Robinson. Je. P. Slepuschkina. A. M. Uschakow und Je. P. Slepuschkina. T. G. Levi. J. W. Mac Kay) 42

Ätherische Öle (Y. R. Naves, S. Sabetay und L. Palfray. H. Walbaum und A. Rosenthal. Y. R. Naves. S. Sabetay. L. W. Greene. P. Honig. H. Ullrich und M. Schneider. J. F. Clevenger. Fr. Atkins. L. Leduc. E. Mahler) . . 44

Leder, Gerberei (A. Colin-Russ. J. H. Highberger und C. E. Retzsch. F. H. Small. A. Fritsch. W. R. Atkin, L. Goldman und F. C. Thompson. W. F. Barker, E. H. Rohwer und S. G. Shuttleworth. W. F. Barker und E. H. Rohwer. H. G. Turley, I. C. Somerville und F. P. Cronin) . . . 47

Literatur (R. Herrmann. R. Thun. L. Schmitt. Ph. E. Malkomesius. G. Claus. E. Wallis. L. Schmitt und M. Ott. H. Eggebrecht. G. Schwarz und B. Hagemann. G. Hüttig und R. Kellermann. Walter Fischer. J. Leick) 140

Öle (R. Hart. G. Parsy. R. B. Freeman. F. L. Hana. A. Gemant. B. Steiger. Frau Igolen und G. Igolen) 144

Farben und Lacke (H. Niesen. A. I. Virtanen. E. Fonrobert und A. Greth. K. Meinel. O. Priese. E. H. Bayor und L. Kampf) 147

Benzin (William Krause. C. L. Thomas, H. S. Bloch und J. Hoekstra) 150

Lösungsmittel (N. N. Murty und H. K. Sen. H. H. Weber. J. G. Megaloikonomos. E. Boye. E. L. Baldeschwieler, M. D. Morgan und W. J. Troeller) 151

Ätherische Öle (P. A. Rowaan und A. J. van Duuren. T. T. Cocking und G. Middleton) [mit 1 Abbildung] 155

Zinkbestimmung in Pflanzenmaterialien (J. F. Reed und R. W. Cummings. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane) 155

Bestimmung der Rohfaser (A. M. Neubert, F. van Amburgh und J. L. St. John) 156

Fette und Wachse (F. Hawke. H. Fincke. N. Kaminski. G. Buchner) 224

Phenole (Th. Bahr und K. Wiedeking. W. Gluud und P. K. Breuer. J. W. Wosnessenskaja) 225

Asphalt, Bitumen (R. E. Bollen. S. Je. Kossolapow und M. I. Jagnjatinski. A. A. Ashworth. D. K. Below) 226

Ungesättigte Verbindungen (E. L. Lederer. H. P. Kaufmann) . 227

Photographie (A. F. Bürki und U. Ostwalt. A. F. Bürki und V. R. Pfrunder. P. Libessart) 228

Dampfkesselbetrieb (A. H. White, C. H. Leland und D. W. Button. R. C. Ulmer. S. G. Clarke. E. Seyb) 231

Seite

Glas, Keramik, feuerfeste Materialien (I. Je. Dudawski. E. G. Richardson. M. Utida. W. G. Woano. I. Taranenko. D. A. Kissin. R. F. Rea. F. D. Starosstin. B. S. Cooper. U. Pelagatti. H Cassan und A. Jourdain) 232

Analyse von Kesselstein und Kesselschlamm (F. K. Lindsay und R. G. Bielenberg. B. R. Burmester. C. H. Fiske und Y. Subbarow. W. Parri und G. Scotti. P. W. Boutwell und E. W. Toepfer. I. M. Kolthoff. L. P. Hammett und C. T. Sottery) [mit 1 Abbildung] 235

Pulver, Staub, Sand (H. V. A. Briscoe, Janet W. Matthews, P. F. Holt und Phyllis M. Sanderson. Janet W. Matthews, P. F. Holt, Phyllis M. Sanderson und H. V. A. Briscoe. G. I. Pokrowski und I. M. Woronzow. A. D. Horlück. A. H. M. Andreasen) 310

Metallindustrie (R. C. Woods. A. W. Kugel. P. I. Karassik und W. I. Dobatkin. P. P. Budnikow und S. S. Shukowskaja) 312

Wasserkulturgefäß (O. Tornau) 313

Potentiometrische Kontrolle der Nitrierung (V. Öhman) 314

Kontrolle der Acidität bei der elektrolytischen Herstellung von Persulfat (J. Ch. Gelgren und T. M. Menschikowa) 314

Bestimmung der Feuchtigkeit von Ruß (W. Je. Kisselewa) . 314

Das nordamerikanische Selenproblem (A. Fredga) 314

Bestimmung des Alters von Mineralien und Gesteinen (A. C. Lane) 315

Benetzbarkeitsprüfung (H. Seyferth und O. M. Morgan) . . . 315

Papierindustrie (St. A. Buckingham. T. R. Mc Elhinney, E. R. Whittemore und D. F. J. Lynch. J. Grant) 315

Nachweis von stockfleckenwiderstehenden Eigenschaften von Ölfarben (A. M. Partanski und R. R. Mc Pherson) 316

Analyse von schwarzen Emaillen (S. E. Berkenblit) 317

Mikroskopischer Nachweis von Portlandzement in Staub (I. A. Pearl. W. Seaman) 318

Viscosimeter für flüssige Asphaltprodukte (A. P. Anderson, K. A. Wright und R. L. Griffin) 319

Mikrobestimmung von Stickstoff in Kohle (A. E. Beet und R. Belcher) . . . . . .

Literatur (Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. F. Tödt. E. Haselhoff). 366

Seifen, Waschmittel (W. M. Smirnow und A. M. Kaschritzkaja. A. Noll. R. Strauß. G. A. Rosenberger. K. Heber) . . . 368

Leder, Gerberei (H. Herfeld und R. Schubert. A. Küntzel. F. Stather und H. Herfeld. Dorothy Jordan-Lloyd. A. M. Schljafirner. S. S. Rubailo und R. I. Kassperskaja. A. Gansser. W. F. Barker. C. W. Davies und R. F. Innes. S. G. Shuttleworth) 372

Colorimetrische Mikrobestimmung von Bor in Böden und Pflanzen (J. A. Naftel) 378

Mineralöle (Schichutskaja. F. L. Smith und E. B. Shannon. H. I. Waterman und J. J. Leendertse. J. W. Horne und W. C. Holliman. W. L. Nelson. S. T. Yuster und J. S. Levine. A. B. Stevens) 431

Brenn- und Kraftstoffe (M. Véron. M. A. Bodin. V. Sliva. M. Marder. F. Jostes und K. Siebert. H. Jentzsch. Wenzel. K. Sipmann. P. H. Schweitzer und T. B. Hetzel. A. G. Bogdantschenko. J. Wirtz. W. T. Tschertok und S. P.

Seite

Staruschkin. S. B. Wsseljubski. A. Accardo. A. E. Beet. M. I. Ljukimsson. S. I. Ssidjakin) 433

Holz (G. Friesen. J. Kisser und K. Lohwag. K. Lohwag. J. Kisser und L. W. Sekyra. K. Ohara. J. Kisser. R. E. Waterman, J. Leutritz und C. M. Hill. C. A. Richards. H. Schmitz) 440

Cellulose, Zellstoff (O. K. Hiller. C. G. Schwalbe und Ernst Becker. W. W. Pljaschkewitsch. W. W. Pljaschkewitsch und S. P. Smurowa. K. Schwabe und H. Fiedler. Faserstoffanalysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure. C. G. Schwalbe. C. G. Schwalbe und W. Ender) 446

Papier (H. N. Lee. J. C. Tongren) 451

Schädlingsbekämpfungsmittel (D. A. Holaday. G. Canneri und G. Mannelli. H. A. Jones und W. N. Sullivan. A. E. Muskett. J. Davidson, G. N. Pulley und C. C. Cassil. W. N. Sullivan. L. E. Smith) 452

Desinfektionsmittel (G. F. Reddish. J. C. Varley und G. F. Reddish) 458

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius.

Literatur (W. Brandrup) 157

Pharmazeutische Präparate (E. Beuttel, G. Schenck, W. Schreber und H. Graf. L. Koffer. H. Mühlemann. O. Eichler) 157

Pharmazeutische Präparate (K. W. Merz und K. G. Bergner. Th. Meijer und D. C. Koolhaas. W. Poethke. L. Dávid und I. Novák. I. M. Kolthoff und L. S. Guss. F. Reimers. G. Siewert. R. Jaretzky und H. Janecke) 458

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. K. Hinsberg. Edith Kroupa.

Vitamine (L. Skurnik und P. Suhonen. A. Emmerie und L. K. Wolff. Lisa Swenander Lanke. K. A. Evelyn, Helga T. Malloy und Ch. Rosen. F. Bukatsch. G. Buogo. A. A. Polycard, M. Ferrand und E. Arnold. A. Fujita, T. Ebihara und I. Numata. A. Fujita und T. Ebihara. P. Holtz. K. Wachholder und Alice Okrent. K. Ritsert. A. Windaus und O. Stange. E. L. Smith und R. Bailey. F. P. Bowden und T. Moore. J. C. Drummond, Eleanor Singer und R. J. Macwalter. M. Furter und R. E. Meyer. A. Emmerie und Chr. Engel. H. J. Almquist und A. A. Klose. H. Dam, A. Geiger, J. Glavind, P. und W. Karrer, E. Rothschild und H. Salomon. E. Fernholz, S. Ansbacher und Mildred L. Moore. R. W. Mc Kee, S. W. Binkley, D. W. Mac Corquodale, S. A. Thayer und E. A. Doisy. H. F. Fraser, N. H. Topping und W. H. Sebrell. A. Querido, A. Lwoff und C. Lataste. S. P. Vilter, Sue P. Vilter und T. D. Spies. G. P. Kerby. S. P. Vilter, T. D. Spies und A. P. Mathews. W. König. I. G. Porjé) [mit 1 Abbildung] 49

Fermente (Dernbach und Kornmann. H. Leubner. M. L. Anson. M. L. Anson und A. E. Mirsky. O. Bodansky. Heinz Hart-

Seite

mann. Becker. E. Abderhalden. H. J. Pistor. Wolfgang Ostwald und A. Siehr. A. Siehr. A. Fujita, T. Hata, I. Numata und M. Ajisaka) 61

Hormone (H. Jensen. O. Schales. W. Zimmermann. M. J. Schmulowitz und H. B. Wylie. G. Pincus, G. Wheeler, G. Young und P. A. Zahl. S. L. Cohen und G. F. Marrian. G. F. Castland, R. K. Meyer, L. C. Miller und M. H. Ritz. S. Goertz. K. David. R. Wagner. J. P. Visscher und D. E. Bowman. C. Dolff. E. Wiesener. S. Aschheim und B. Zondek. B. Ostadal. K. J. Anselmino und Friedrich Hoffmann. W. Kestraneck, H. Molitor und E. P. Pick. I. A. Smorodinzew und A. M. Feldt. W. W. Palmer, J. P. Leland und A. B. Gutman. J. P. Leland und G. L. Foster. G. L. Foster. V. Trevorrow und G. J. Fashena. J. Devine. K. Bhagvat. H. Blaschko, D. Richter und H. Schlossmann. S. J. Meltzer und C. M. Auer. J. M. Rogoff) . . 71

Colorimetrische Bestimmung von Natrium in biologischen Flüssigkeiten (M. C. Darnell jun. und B. S. Walker. K. A. Evelyn) . 77

Bestimmung von Glutamin in Pflanzengewebe (G. W. Pucher und H. B. Vickery) 79

Literatur (E. Abderhalden) 379

Colorimetrische Bestimmung von Blei in biologischen Stoffen (T. V. Letonoff und J. G. Reinhold) 379

Colorimetrische Mikrobestimmung der Phosphorsäure in biologischem Material (V. Zambotti) 382

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologie (Robert Fisher. L. Kofler) 462

Zum mikrochemischen Nachweis von Beryllium mit Ammoniummolybdat[1]).

Von

Dr. **Karl Ernst Stumpf.**

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

[Eingegangen am 15. September 1941.]

Nach einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit von G. Kramer[1]) eignet sich zum Mikronachweis von Beryllium — auch in Gegenwart von Aluminium — die Fällung als Berylliummolybdat. Aus Beryllium enthaltenden Lösungen, die in bezug auf Salpetersäure mehr als 0,25 normal sind, krystallisiert auf Zugabe von gepulvertem Ammoniummolybdat Berylliummolybdat in Form „gebündelter Strahlen und Nadeln", aus schwächer sauren Lösungen dagegen vorwiegend in Form von Rhomboedern und winzigen Sphäroiden aus. Die Krystallisation in Form gebündelter Strahlen und Nadeln soll analytisch am zuverlässigsten sein, die Empfindlichkeit des Nachweises mit der Acidität der Lösung steigen. So sollen in einem Tropfen 2 n-Salpetersäure noch 0,15 μg Be mit Leichtigkeit nachweisbar sein. In noch stärker sauren Lösungen wird jedoch das Wachstum der langen Nadeln behindert. Um das zugegebene feste Ammoniummolybdat bildet sich zunächst eine käsige Abscheidung, aus der dann Nadeln herauswachsen, während in dem übrigen Teil des Tropfens keine Krystallisation mehr stattfindet.

Bei einer Nachprüfung dieses Nachweises wurde jedoch beobachtet, daß in stärker salpetersauren Lösungen die angeblich für Beryllium charakteristischen Nadeln auch in dessen Abwesenheit auftreten können. Es war daher eine eingehendere Untersuchung des von Kramer vorgeschlagenen Nachweises notwendig, über die im folgenden berichtet werden soll.

Ausführung der Versuche.

Unter Beibehaltung der von Kramer angegebenen Versuchsanordnung — Zugabe überschüssigen, feinstgepulverten Ammoniummolybdats zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung, also Sättigung der Lösung mit Molybdat — kann nur die Konzentration der Beryllium-, Ammonium-, Wasserstoff- und Nitrat-Ionen verändert werden. Es wurden daher Versuche mit Lösungen verschiedener Konzentration an Berylliumnitrat, Ammoniumnitrat und Salpetersäure ausgeführt. Hierzu wurden

[1]) G. Kramer, diese Ztschrft. **111**, 169 (1937/38).

eine neutrale 3 m-Berylliumnitratlösung (p_H-Wert 4) durch Auflösen von Berylliumcarbonat (Merck, reinst) in Salpetersäure, eine gesättigte Ammoniumnitratlösung (etwa 70 *g* NH_4NO_3 in 100 *ccm* Lösung) und verschieden konzentrierte Salpetersäurelösungen (0,02 bis 2 n) hergestellt. Durch Zusammengeben dieser Lösungen in bestimmten Volumverhältnissen wurden dann Lösungen dieser Reagenzien hergestellt; je 1 Tropfen dieser Lösungen wurde mit feinst gepulvertem Ammoniummolybdat (Merck, p. a.) versetzt.

Versuche mit konzentrierten Berylliumnitratlösungen.

Zunächst wurden Versuche mit konz. Berylliumnitratlösungen, die 13,5 *mg* Be/*ccm* enthielten, bei verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration ausgeführt. In allen Lösungen konnte unabhängig von der Acidität

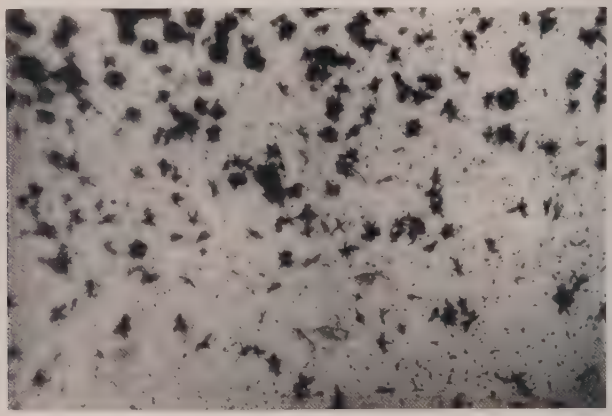


Abb. 1.
Krystallbildung aus 0,6 n-salpetersaurer, 10,8 *mg* Be *ccm* enthaltender Lösung, etwa 2 Stunden nach Zugabe des Ammoniummolybdats. Vergrößerung (Bild) 100fach.

die Bildung der von Kramer beschriebenen rhomboedrischen Krystalle nur vereinzelt, die der typischen Nadeln dagegen gar nicht beobachtet werden. Es bildet sich in mit der Acidität zunehmender Menge und Geschwindigkeit nur eine äußerst feinteilige Abscheidung. Auch bei starker Vergrößerung konnte nicht erkannt werden, ob diese krystallin war. Aus 0,5 normalen und stärker salpetersauren Lösungen entstand dieser Niederschlag — teilweise in käsiger Form — sofort nach Zugabe des Ammoniummolybdats in dessen unmittelbarer Umgebung und bildete mit diesem rasch eine undurchsichtige Masse.

Auch in Lösungen, die nur 10,8 *mg* Be/*ccm* enthielten, ergab sich zunächst das gleiche Bild. Hier war aber etwa 2 Stdn. nach Zugabe des Ammoniummolybdats die Bildung kleinster Nadelbündel zu erkennen (Abb. 1), neben denen sich bei längerem Warten Sphäroide (Abb. 1) und

in einigen Fällen schlecht ausgebildete, aus den Sphäroiden hervorgehende, kurze Stäbchen bildeten. Das Wachstum gut ausgebildeter Nadeln wird also außer durch zu starke Acidität auch durch zu hohe Konzentration an Berylliumnitrat verhindert.

Versuche mit verdünnten Berylliumnitratlösungen.

Während aus konzentrierteren Berylliumnitratlösungen nicht oder nur andeutungsweise die von Kramer beschriebenen Krystalle erhalten wurden, bildeten sich diese glatt in Lösungen, die nur 3 *mg* und weniger Be/*ccm* enthielten und in bezug auf Salpetersäure mindestens 0,25 normal waren. In diesen Lösungen entstand zunächst um das zugegebene Ammoniummolybdat ein Ring eines teils sehr feinteiligen, teils käsigen Niederschlages. Der Abstand dieses Ringes von dem Ammoniummolybdat

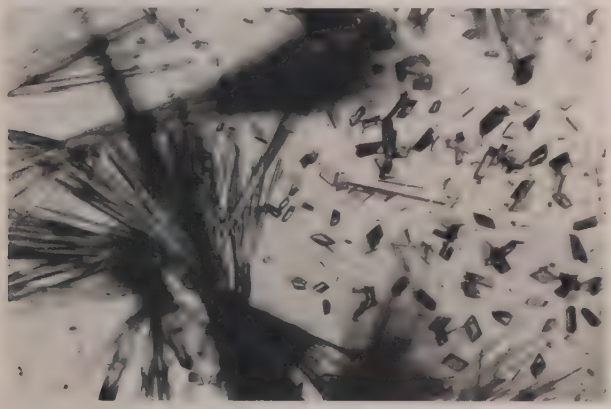


Abb. 2.
Nadelbüschel und Rhomboeder aus 0,6 n-salpetersaurer, 0,3 *mg* Be/*ccm* enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

nahm mit steigender Konzentration der Lösung an Salpetersäure ab, bis schließlich in n-Salpetersäure die Niederschlagsbildung direkt an dem zugegebenen Ammoniummolybdat ansetzte. Aus diesem Ring wuchsen dann nach außen mehr oder weniger schön ausgebildete Büschel von Nadeln hervor, die sich dann auch im freien Raum außerhalb des Ringes bildeten. Rhomboedrische Krystalle konnten entsprechend den Angaben von Kramer in Lösungen, die an Salpetersäure 0,1—0.2 normal waren, beobachtet werden, allerdings nur in so geringem Maße, daß sie nicht als positiver Nachweis gewertet werden konnten. Sie bilden sich aber in viel größerer Menge auch in stärker sauren Lösungen, und zwar zunächst in dem Raum zwischen dem zugegebenen Ammoniummolybdat und dem um dieses gebildeten Niederschlagsring, nach einiger Zeit auch zwischen den Nadeln im gesamten Tropfen (Abb. 2). Neben diesen Rhomboedern bilden

sich nach längerer Wartezeit (etwa 2 Stdn.) auch die aus konz. Berylliumlösungen anfallenden Sphäroide und kurzen Stäbchen (Abb. 3).

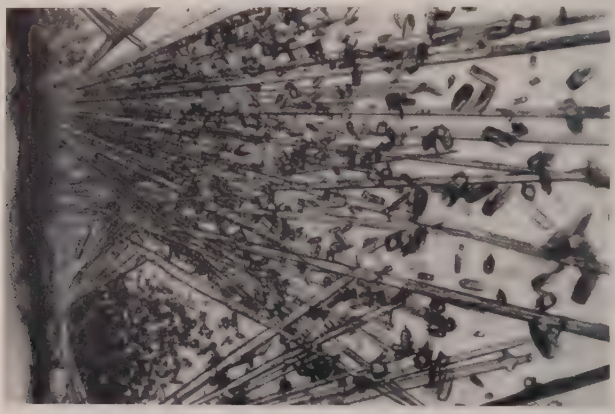


Abb. 3.
Nadeln, Sphäroide und kurze Stäbchen aus 0,6 n-salpetersaurer, 2,7 *mg* Be/*ccm* enthaltender Lösung, etwa 2 Stunden nach Zugabe des Ammoniummolybdats. Vergrößerung (Bild) 100fach.

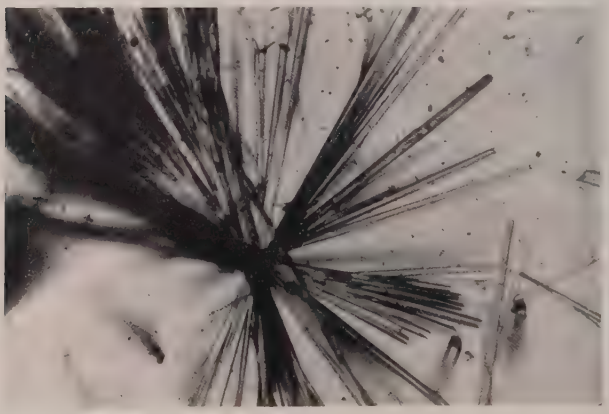


Abb. 4.
Nadelbüschel aus 0,4 n-salpetersaurer, kein Be enthaltender Lösung. Vergrößerung (Bild) 100fach.

Versuche mit berylliumfreien Lösungen.

Wie schon eingangs erwähnt, konnten nun aber in berylliumfreien Lösungen die nach Kramer für Beryllium charakteristischen Nadelbüschel, Stäbchen und Rhomboeder ebenfalls beobachtet werden. Sowohl in bezug auf den p_H-Bereich als auch auf die Art und Reihenfolge der

Bildung der verschiedenen Krystallformen lagen die Verhältnisse genau so wie in den verdünnteren Berylliumnitratlösungen. Dies zeigen eindeutig Abb. 4 (S. 4) und das nach längerer Wartezeit aufgenommene Bild 5.

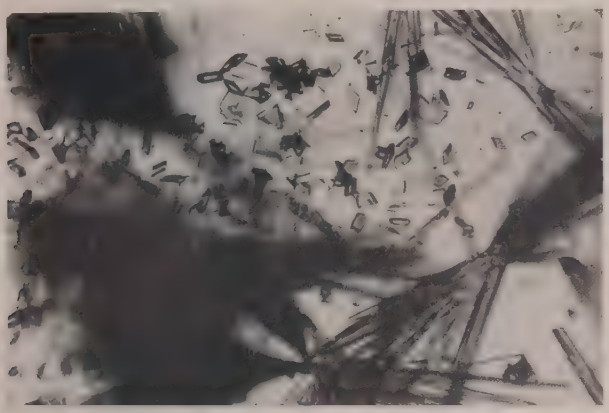


Abb. 5.
Nadeln und Rhomboeder aus 0,4 n-salpetersaurer, kein Be enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

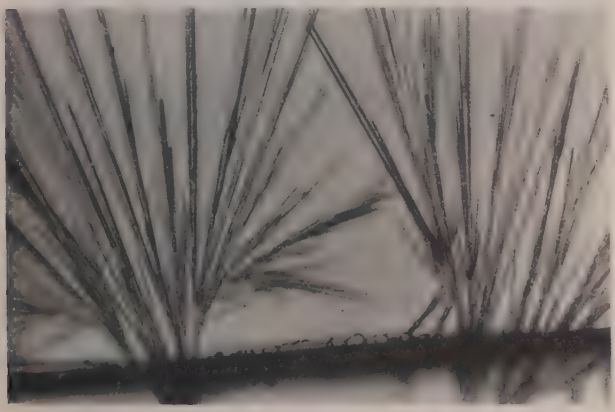


Abb. 6.
Nadeln aus 0,2 n-salpetersaurer, 210 *mg* NH_4NO_3/*ccm* enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

Etwas anders lagen die Verhältnisse in konz. Ammoniumnitratlösungen. Bei einem Gehalt von 350 *mg* NH_4NO_3/*ccm* bildeten sich bereits in Lösungen, die an Salpetersäure 0,05 normal waren, Büschel von besonders gut ausgebildeten Nadeln. Aus stärker sauren Lösungen wurden feinere Nadeln als aus entsprechenden ammoniumnitratfreien

Lösungen erhalten [Abb. 6 (S. 5) und 7]. Bei Anwesenheit nicht zu großer Mengen Berylliumnitrat änderte sich an der raschen Bildung gut ausgeprägter Nadeln auch aus schwächer sauren Lösungen nichts.

Ergebnis der Versuche.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß es sich bei den von Kramer beschriebenen Krystallen nicht um ein Berylliummolybdat, sondern um schwerlösliche Ammoniumsalze von Polymolybdänsäuren handelt. Zumindest müßte ein etwa sich bildendes Berylliummolybdat isomorph mit Ammoniumpolymolybdaten krystallisieren, so daß ersteres nicht als Nachweis für Beryllium brauchbar ist. Die Bildung eines schwerlöslichen Berylliummolybdats ist aber nach Untersuchungen von H. T. S. Britton

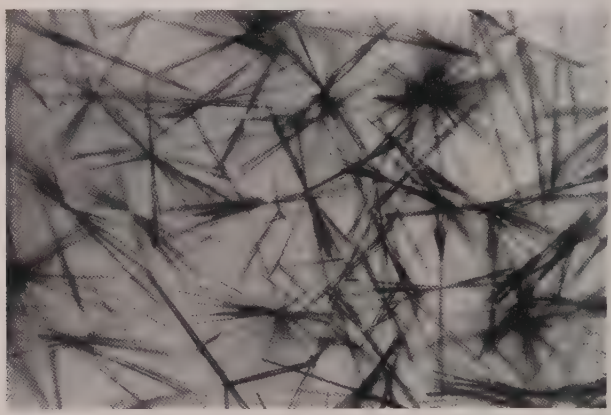


Abb. 7.
Nadeln aus 0,6 n-salpetersaurer, 280 *mg* NH_4NO_3/*ccm* enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

und W. L. German[1]) unwahrscheinlich. Beim Versetzen einer 0,04 n-Berylliumsulfatlösung mit Natriummolybdat-, -paramolybdat- bzw. -metamolybdatlösung fällt innerhalb des untersuchten p_H-Bereiches von 5,7 bis etwa 3,4 kein Berylliummolybdat aus. Aus einer gleich konzentrierten Aluminiumsulfatlösung scheidet sich dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen bei einem p_H-Wert gleich oder größer als 4,39 ein Niederschlag von Aluminiummolybdat ab. Kramer[2]) führt zwar den Nachweis von Aluminium als Molybdat in einer ursprünglich bis 0,2 n-salpetersauren Lösung aus, aber durch die bei der Auflösung des Ammoniumparamolybdats stattfindenden Reaktionen[3])

$$(HMo_6O_{21})^{5-} + 2\,H^+ \rightleftarrows (H_3Mo_6O_{21})^{3-} \text{ und}$$
$$2\,(H_3Mo_6O_{21})^{3-} + 3\,H^+ \rightleftarrows (H_7Mo_{12}O_{41})^{3-} + H_2O$$

[1]) Journ. chem. Soc. London 1931, S. 1429. — [2]) a. a. O. — [3]) G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeshoven, Ztschrft. f. anorg. Chem. 194, 383 (1930).

wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration so weit erniedrigt, daß schließlich Aluminiummolybdat ausfallen kann.

Die aus den wiedergegebenen Versuchen hervorgehende Bildung und Abscheidung verschiedener Ammoniumpolymolybdate geht in ähnlicher Weise auf die Gleichgewichtsreaktionen zwischen den in Lösung gehenden Paramolybdat-Ionen und den Wasserstoff-Ionen der Lösung zurück. Durch sie entstehen bei der Auflösung des zugesetzten festen Ammoniummolybdats von diesem ausgehend in der Lösung zunächst Zonen verschiedener Konzentration an Wasserstoff-, Ammonium- und den einzelnen Polymolybdat-Ionen. In diesen Zonen müssen nun nach den Konzentrationsverhältnissen dieser Ionen jeweils bestimmte Ammoniumpolymolybdate entsprechend ihrer Schwerlöslichkeit auskrystallisieren, so daß

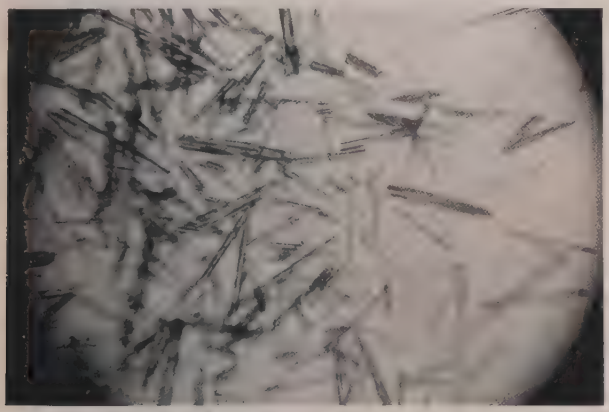


Abb. 8.
Ammoniumtrimolybdat nach Klason, bei Zimmertemperatur erhalten. Vergrößerung (Bild) 40fach.

ihre zeitlich und zunächst auch räumlich getrennte Abscheidung verständlich ist. Der gleich nach Zugabe des Ammoniummolybdats zu stärker sauren Lösungen auftretende ringförmige, teils feinteilige, teils käsige Niederschlag dürfte Molybdäntrioxydhydrat sein, dessen Löslichkeit bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von etwa 10^{-1} am geringsten ist und das über weitere Polymolybdänsäuren als Zwischenstufen nach

$$2\,[H_7(Mo_{12}O_{41})]^{3-} + 6\,H^+ \rightleftarrows [H_7(Mo_{24}O_{78})]^{5-} + 5\,H^+ +$$
$$4\,H_2O \rightleftarrows H_{12}(Mo_{24}O_{78}) + 4\,H_2O$$

entsteht[1]).

Unter den zahlreichen bekannten Ammoniumpolymolybdaten[2])

[1]) G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeshoven, Ztschrft. f. anorg. Chem. 194, 383 (1930). — [2]) Vgl. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 53, 8. Aufl., S. 254 (1935).

ist das von P. Klason[1]) dargestellte „Monoammoniumtrimolybdat", das nach G. Jander[2]) als Ammoniumsalz einer 12-Molybdänsäure, $(NH_4)_4(H_6Mo_{12}O_{41}).7\,H_2O$, aufzufassen ist, in kaltem Wasser besonders schwer löslich. Es fällt beim Versetzen einer verdünnten, eisgekühlten

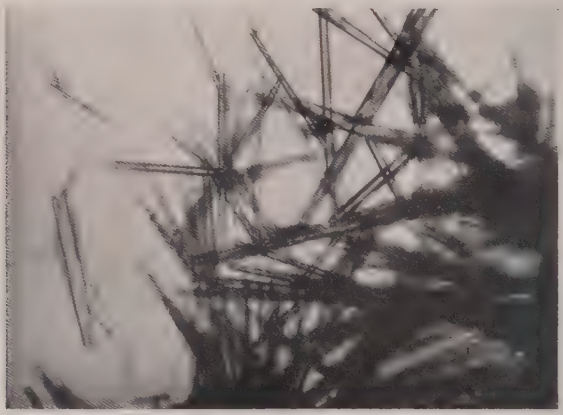


Abb. 9.
Nadeln aus 0,4 n-salpetersaurer, kein Be enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

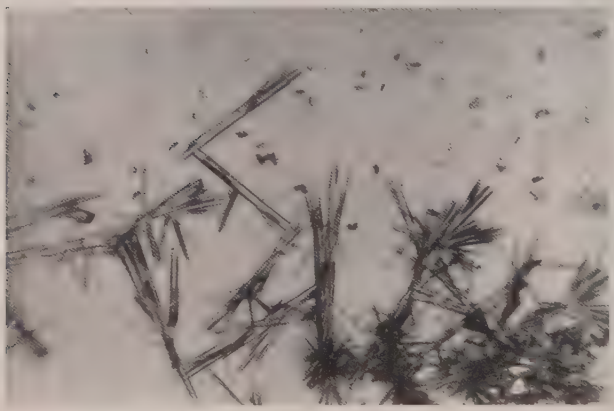


Abb. 10.
Nadeln aus 0,4 n-salpetersaurer, 0,3 *mg* Be/*ccm* enthaltender Lösung.
Vergrößerung (Bild) 100fach.

Lösung des gewöhnlichen Ammoniumparamolybdats mit der berechneten Menge n-Salzsäure als „Magma von feinen Nadeln" aus. Die Vermutung,

[1]) Ber. Deutsch Chem. Ges. **34**, 153, 156 (1901). — [2]) G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeshoven, Ztschrft. f. anorgan. Chem. **194**, 383 (1930).

daß das beim Nachweis des Berylliums nach Kramer nadelförmig auskrystallisierende Ammoniumpolymolybdat mit dem Klasonschen Ammoniumtrimolybdat identisch ist, wird durch einen Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle vollauf bestätigt [Abb. 8 (S. 7), 9 und 10 (S. 8)]. Um größere Nadeln des Ammoniumtrimolybdats zu erhalten, wurde allerdings die verdünnte Ammoniumparamolybdatlösung bei Zimmertemperatur statt unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt.

Es ist somit nachgewiesen, daß sich beim Versetzen salpetersaurer Berylliumnitratlösungen mit festem Ammoniummolybdat kein Berylliummolybdat, wie Kramer angenommen hat, sondern nur schwerlösliche Ammoniumpolymolybdate bilden. Das zuerst nadelförmig anfallende Polymolybdat ist das von Klason dargestellte Monoammoniumtrimolybdat. Da alle in Gegenwart von Beryllium ausfallenden Ammoniumpolymolybdate auch bei dessen Abwesenheit in gleicher Weise entstehen, ist der von Kramer vorgeschlagene Mikronachweis des Berylliums mit Ammoniummolybdat unbrauchbar.

Die Kieselsäuresynthese und ihre Anwendung in der analytischen Chemie.

Von

H. Fuchshuber.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Henschel und Sohn, Kassel.

[Eingegangen am 15. September 1941.]

Beim Lösen von elementarem Silicium in Natronlauge bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Natriumsilicat[1]).

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!-\!O-Si\!-\!\begin{matrix}OH'Na^{\cdot}\\OH'Na^{\cdot}\end{matrix} \longrightarrow O-Si\!-\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,Na^{\cdot} + H_2 + 2\,\ominus.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}Na^{\cdot}\\Na^{\cdot}\end{matrix} + O=Si\!-\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,\ominus \longrightarrow O=Si\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + H_2.$$

Würde es gelingen, die unter II angegebene Reaktion zu verhindern, so wäre die Möglichkeit eines direkten Kieselsäureaufbaues gegeben. Das gleiche ist natürlich auch der Fall, wenn es gar nicht zur Bildung positiver Ionen kommt, sondern an deren Stelle ein Komplex tritt, welcher auf die gebildete Kieselsäure ohne Einfluß ist.

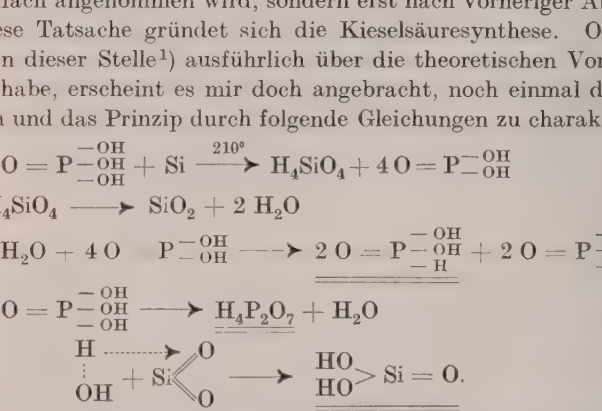
Beim Suchen nach einer Siliciumbestimmung in Leichtmetall-Legierungen fand ich, daß bei der thermischen Dissoziation der Orthophosphorsäure diese Bedingung in idealer Weise gegeben ist.

Orthophosphorsäure $O=P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 9. Aufl., S. 427 (1918).

ist in wäßriger Lösung in die Ionen $H^{\cdot}$ und H_2PO_4' aufgespalten. In diesem Zustand verhält sie sich wie alle elektrolytisch ionisierten Säuren Silicium gegenüber indifferent. Erhitzt man aber auf 210°, so erfolgt eine Aufspaltung in die Bestandteile OH' und H_2PO_3. Die Hydroxylgruppen zweier Phosphorsäuremoleküle vereinigen sich zu Wasser. Der Rest-Sauerstoff gibt mit den zwei Unterphosphorsäuremolekülen Pyrophosphorsäure:

Die Kondensation der OH-Ionen erfolgt demnach nicht intermediär, wie vielfach angenommen wird, sondern erst nach vorheriger Abspaltung. Auf diese Tatsache gründet sich die Kieselsäuresynthese. Obwohl ich schon an dieser Stelle[1]) ausführlich über die theoretischen Vorgänge berichtet habe, erscheint es mir doch angebracht, noch einmal darauf einzugehen und das Prinzip durch folgende Gleichungen zu charakterisieren:

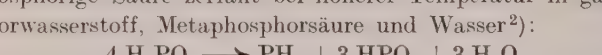


Als Endprodukte entstehen Metakieselsäure, Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure.

Phosphorige Säure zerfällt bei höherer Temperatur in gasförmigen Phosphorwasserstoff, Metaphosphorsäure und Wasser[2]):

$$4\,H_3PO_3 \longrightarrow PH_3 + 3\,HPO_3 + 3\,H_2O.$$

Die Bildung von Phosphorwasserstoff wird bei Anwesenheit von Schwefelsäure verhindert. In diesem Fall wird die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd:



Bilden sich, was bisweilen vorkommt, phosphorige und schweflige Säure gleichzeitig, so entsteht Schwefelwasserstoff:

$$3\,H_3PO_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 3\,H_3PO_4 + H_2S^{3}).$$

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 421 (1939). — [2]) V. v. Richter und H. Klinger, Anorganische Chemie, 13. Aufl., S. 209 (1914). — [3]) F. P. Treadwell, a. a. O., S. 370.

Unter gewissen Bedingungen zerfällt die schweflige Säure, besonders in Gegenwart sehr feinkörnigen Siliciums, zu elementarem, kolloidalem Schwefel und Sauerstoff.

Diese sekundären Reaktionen sind als solche auf die Kieselsäuresynthese ohne Einfluß, wenn auch nicht ohne Bedeutung. Maßgebend für den Verlauf des Kontaktaufbaues sind in erster Linie Struktur und Verteilung des in der Legierung vorliegenden Siliciums. Je feiner die Aufteilung ist, um so größer ist die Oberfläche und desto schneller ist die Umsetzung. Sehr schwer lösliche Siliciumkörner lassen vermutlich auf Einkrystalle schließen, ein Fall, der meist bei nicht vorbehandelten Silicium-Aluminium-Legierungen zutrifft. Einmaliges Umschmelzen zeigt schon eine durchgreifende Änderung im Bau des Siliciumgefüges und wirkt sich begünstigend auf den Kontaktvorgang aus. Dieser, eine reine Grenzflächenerscheinung, kann natürlich durch oxydierende Mittel wie Brom usw. nicht verbessert werden. Es ist nach meinem Dafürhalten eine Utopie, Prozesse, die sich bei etwa 200—250° abspielen, mit Reagenzien in Verbindung zu bringen, die schon bei 60° flüchtig sind[1]). Wenn schon an eine Verbesserung der primären Kieselsäureentstehung gedacht wird, dann so, daß den bisherigen Erkenntnissen Rechnung getragen wird.

Bei Silicium-Aluminium-Legierungen, welche Kupfer enthalten, zeigt sich, daß die Umsetzung schneller und glatter verläuft als bei Reinsilumin. Und zwar bildet sich aus dem metallischen Kupfer durch Anwesenheit von Schwefelsäure Kupfersulfat, das im Verlauf der Kieselsäuresynthese teilweise in Kupfersulfid umgewandelt wird, welches im Zusammenwirken mit Phosphorsäure den katalytischen Vorgang anregt. Davon macht man auch bei der Polymerisation von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen Gebrauch[2]). Unter gewissen Bedingungen, besonders wenn man Zementkupfer, das seiner Beschaffenheit wegen für den Kontaktvorgang am geeignetsten ist, in die durch kolloidalen Schwefel schon gelbgefärbte Masse einträgt, kann man das Ausflocken des Kupfersulfids deutlich beobachten, welches im Gegensatz zu noch unzersetztem Silicium an der Oberfläche schwimmt und beim Umschütteln an der Wandung des Becherglases haften bleibt. Durch Zugabe von Ammoniumnitrat wird das Kupfersulfid zu Sulfat oxydiert. Es ist deshalb zweckmäßig, erst nach beendigter Katalyse die Oxydation vorzunehmen, um die Wirksamkeit des Anregers nicht herabzusetzen. Zu große Gaben von Zementkupfer bedingen einen Überschuß an Kupfersulfid, der sich nur schwer oxydieren läßt.

---

[1]) Vgl. E. Salzer und F. Theissig, Chem. Ztg. **64**, 468 (1940).
[2]) Albert Wassermann, E. P. 524279; durch Chem. Zentrbl. **112**, II, 841 (1941).

Die primär aufgebaute Kieselsäure liegt nach dem Verdünnen mit Wasser als Sol mit hydrophilem Charakter vor, und zwar ist die Affinität der Moleküle zum Dispersionsmittel so groß, daß stundenlanges Kochen im Kolben mit Rückflußkühler den Übergang zur grobdispersen Phase ebensowenig herbeizuführen vermag wie die Zugabe von Elektrolyten in Form von Salzen oder Säuren. Nur durch weitgehende Entfernung des Wassers tritt die Kohäsionskraft der Kieselsäuremoleküle in den Vordergrund, so daß es zu einer Gelbildung kommt.

Eine quantitative Gelbildung gelingt nur, wenn das Wasser restlos verdrängt wird. Um dies zu erreichen, muß das verdünnte Sol im offenen Becher bis zu einer Temperatur von 155° eingedampft werden. Die Grenze einer brauchbaren Gelabscheidung fällt zwar nicht genau mit diesem Mittelwert, der aus einer Reihe genau durchgeführter Versuche erhalten wurde, zusammen, sondern liegt zwischen 140—170°. Größere Abweichungen nach oben oder unten führen zu Fehlern und Schwierigkeiten. So lagert sich das Sol, bedingt durch seine unvollständige Koagulation während des Filtrierens in den Gelzwischenräumen ab und hebt damit die capillare Saugwirkung mehr oder minder auf. Die Folge davon ist, daß die anfänglich gute Filtration immer langsamer verläuft, bis sie im ungünstigsten Fall ganz zum Stillstand kommt. (Siehe die schematische Darstellung, Abb. 11).

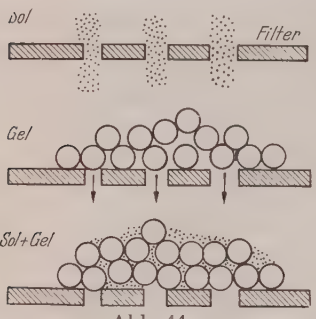


Abb. 11.

Erhitzt man als Folge zu starken Eindampfens über 200°, so tritt die oben erwähnte thermische Dissoziation der Orthophosphorsäure ein und die ausgeflockte Kieselsäure geht wieder ganz oder teilweise in Lösung. Diese Tatsache beweist, daß die Phasenbildung der Kieselsäure eine Funktion der OH-Ionen ist. Die Lösungstendenz dieser Ionen gegenüber Silicaten kann sich natürlich auch auf die Glasgefäße auswirken und bei Verwendung ungeeigneter Glassorten geringfügige Bestandteile auflösen. Es scheint mir jedoch unzweckmäßig, deshalb Gefäße aus V II A-Stahl vorzuschreiben, wie E. Salzer und F. Theissig[1]) in ihrer Schnellmethode angeben. Nach unseren praktischen Erfahrungen leisten Becher aus Jenaer Geräteglas gute Dienste und genügen auch für Analysen, die genaue Werte zu liefern haben. Dies geht aus der Tabelle Seite 13 hervor.

Zwecks Zeitersparnis wurde von Salzer und Theissig[1]) der Vorschlag gemacht, die Kieselsäure durch Kochen mit einem wasserentziehenden Reagens, wie Perchlorsäure, auszuflocken. Der so erhaltene

[1]) Chem. Ztg. **64**, 468 (1940).

Niederschlag zeigt aber eine äußerst feinkörnige Beschaffenheit, so daß sich seine Filtration schwierig und langsam gestaltet, während das durch Eindampfen erzielte Gel grobflockig ausfällt, sich in kurzer Zeit auf einem Schwarzbandfilter sammeln und vom Filtrat leicht befreien läßt. Ein Zeitgewinn ergibt sich durch die Perchlorsäurefällung nicht.

Probe Nr.	Gefunden Si im Jenaer Becherglas %	in einer Platinschale %	Abweichung %
1	12,88	12,80	+ 0,08
2	13,11	13,17	— 0,06
3	12,81	12,92	— 0,11
4	12,86	12,90	— 0,04

Faßt man die Siliciumbestimmung mittels Kontaktwirkung kurz zusammen, so hebt sich aus meiner an dieser Stelle[1]) veröffentlichten Vorschrift gegenüber den Verfahren nach J. Otis Handy[2]) und nach F. Regelsberger[3]) der Vorteil einer größeren Einfachheit, einer übersichtlicheren Arbeitsweise und bedeutender Zeitersparnis deutlich hervor.

Jodbestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler[4]) bzw. Wurzschmitt-Zimmermann[5]).

Von

H. Brintzinger und B. Hesse.

[Eingegangen am 27. September 1941.]

In unserem Institut ausgeführte Arbeiten über anorganische sowie organische Jodverbindungen erforderten eine zuverlässige und rasch durchführbare, möglichst auch für Reihenuntersuchungen sich eignende Jodbestimmungsmethode. Wir benutzten hierfür die Apparatur von W. Grote und H. Krekeler, mußten aber beim Studium der Literatur feststellen, daß, außer einer kurzen Bemerkung von B. Wurzschmitt und W. Zimmermann[6]) über die Brauchbarkeit der von ihnen vorgeschlagenen Apparatur auch zur Jodbestimmung in organischen Substanzen, keine Angaben über die Verwendbarkeit des Grote-Krekeler-Apparats für die Bestimmung des Jods in anorganischen oder organischen Verbindungen zu finden sind. Es soll daher im folgenden hierüber kurz berichtet werden.

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 421 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 244 (1906). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 243 (1906). [4]) Angew. Chem. **46**, 106 (1933). — [5]) Diese Ztschrft. **114**, 321 (1938). Beide Apparaturen werden durch das Glaswerk Schott u. Gen., Jena, hergestellt. — [6]) a. a. O., S. 333.

Die Verbrennung im Grote-Krekeler-Apparat ist eine Vereinfachung der von Th. Leipert[1]) angegebenen mikroanalytischen Jodbestimmung mit dem Perlenrohr. Auch die von W. Münster[2]) beschriebene Form des Verbrennungsrohrs wird noch übertroffen. Der Vorteil besteht darin, daß bei nacheinander erfolgenden Analysen ein Erkaltenlassen, Ausspülen, Trocknen und erneutes Anheizen des Verbrennungsrohres fortfällt.

Man verbrennt die zu untersuchende Substanz bei der für die Apparatur vorgesehenen Temperatur, wobei durch das Verbrennungsrohr Luft gesaugt wird, die zuvor eine bzw. zwei mit Kalilauge beschickte Gaswaschflaschen und hieran anschließend eine mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflasche durchströmen muß. Die durch Schliff mit dem Verbrennungsrohr verbundene, mit Filterplatte und Glasperlenfüllung ausgerüstete Vorlage, durch welche die Verbrennungsprodukte der zu untersuchenden Substanz mit der Luft gesaugt werden, ist zur Absorption des Jods mit einer zehnprozentigen Lösung von Natriumacetat in Eisessig beschickt, der 3 *ccm* Brom auf 100 *ccm* Lösung zugefügt werden. Das Jod wird auf diese Weise zu Jodat oxydiert.

Die Verbrennung läßt sich in wenigen Minuten ausführen. Nach vollzogener Verbrennung wird der der Vorlage benachbarte Teil des Verbrennungsrohres durch Fächeln mit farbloser Bunsenflamme erhitzt, während die Luft weiter durch die Apparatur gesaugt wird. Das Fächeln wird langsam über den Schliff hinaus fortgesetzt, was unbedenklich geschehen kann, wenn dieser gut trocken ist. Das abgeschiedene Jod wird auf diese Weise möglichst weit in die Vorlage getrieben und der noch heiße Schliff wird geöffnet, während die Wasserstrahlpumpe an die Vorlage angeschlossen bleibt. Noch nicht absorbiertes Jod kann auf diese Weise nicht entweichen. Nach dem Erkalten des Schliffs spült man das noch nicht absorbierte Jod in der Vorlage mit wenig Absorptionsflüssigkeit von der Wandung und entleert das Gefäß, wobei mit gesättigter Natriumacetatlösung nachgespült und die Spülflüssigkeit mit der Absorptionsflüssigkeit vereinigt wird. Das in dieser Lösung enthaltene, nicht verbrauchte Brom wird mit wenig Ameisensäure entfernt. Mit nun zugegebenem überschüssigen Kaliumjodid bildet das entstandene Jodat die sechsfache Menge des ursprünglich vorhandenen Jods, die nun mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Auf diese Weise läßt sich nicht nur organisch gebundenes Jod sehr genau bestimmen, sondern auch in anorganischen, z. B. einfachen oder komplexen Verbindungen enthaltenes Jod, dessen unmittelbare Titration aus irgend einem Grund nicht möglich ist. Auch dann, wenn die zu be-

[1]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 266 (1929). — [2]) Mikrochemie **14**, 23 (1933/34).

stimmenden Substanzen solche anorganische Basen enthalten, die Jod als Jodid festhalten und damit der Überführung in die Vorlage entziehen könnten, bewährt sich das Verfahren, sofern man in diesem Falle der zu verbrennenden Substanz eine genügende Menge von wasserfreiem Kaliumpyrosulfat, gegebenenfalls auch Kaliumpersulfat, zufügt.

Beleganalysen.

Substanz	Einwage *mg*	0,1n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Berechnet %	Gefunden %
Dijodacetylen	15,8	6,76	90,70	90,54
Jodbenzoesäure	34,9	8,45	51,18	51,24
Jodphthalanil	34,5	5,92	36,37	36,30
Acetylcholinjodid	15,9	3,50	46,49	46,53
Hexaäthanolamindikobalt(II)jodid $(Co_2N_6C_{12}H_{41}O_6)J_3$	26,3	5,51	44,07	44,32
Hexaäthanolamintrikobalt(II)jodid $(Co_3N_6C_{12}H_{38}O_6)J_2 . 6\,H_2O$	34,8	4,61	28,17	28,05
Kaliumjodid DAB VI (mit $K_2S_2O_7$ gemischt)	—	—	76,25*)	76,15

*) Dieser Wert wurde durch direkte Titration des Kaliumjodids DAB VI gefunden.

Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Beitrag zum Borproblem.

Von

C. Krügel, C. Dreyspring † und R. Lotthammer.

Landw. Versuchsstation Hamburg.

[Eingegangen am 29. September 1941.]

Über das Bor und seine große Bedeutung für die Erhaltung eines gesunden Pflanzenwachstums ist in den letzten Jahren sehr viel gearbeitet worden; es gibt aber trotzdem noch viele offene Fragen und Probleme auf diesem Gebiete.

Von den in unserer Station durchgeführten Untersuchungen, die mit der Wirkung von Bor und Borsuperphosphat zusammenhängen, möchten wir hier über zwei Untersuchungsreihen kurz berichten, die für das landwirtschaftliche Borproblem von Interesse sind.

Nach allen bisherigen Forschungsergebnissen steht es wohl fest, daß

nur wasserlösliche Borate eine sichere und intensive Borwirkung verbürgen[1]).

Es ist aber in Praktikerkreisen bald die Frage aufgetaucht, ob die dem Boden mit der Borax- oder Borsuperphosphatdüngung zugeführten Bormengen zu einer Anreicherung von Bor im Boden führen. Wie aus unserem Bericht über Auswaschversuche mit Boraten[2]) hervorgeht, führt die Düngung mit Borsuperphosphat oder Borax zu keiner Anreicherung von Bor im Boden. Unsere eingehenden Untersuchungen zeigten, daß der in Mischung mit Superphosphat verabreichte Borax zu rund 78% (63—94%) auswaschbar war. Befürchtungen von Bor-Anhäufungen und etwaigen Wachstumsschädigungen von borempfindlichen, den Rüben nachgebauten Pflanzen sind also vollkommen unbegründet.

Aus den von uns durchgeführten Auswaschversuchen mit Boraten[2]) seien nur die Schlußfolgerungen hier genannt:

Um Klarheit zu schaffen, wie weit das von den Rüben nicht aufgenommene Dünger-Bor der Auswaschung unterliegt, wurden Sickerversuche auf sieben verschiedenen, zum Teil typischen Rübenböden durchgeführt.

Im Überblick derselben ergab sich:

a) Der in Mischung mit Superphosphat verabreichte Borax war im Mittel aller Böden zu 78% auswaschbar.

b) Die Mischung von „Bor"(ax)-Superphosphat wurde ebenso gut ausgewaschen wie die von Borsäure und Superphosphat.

c) Eine fast ebenso hohe prozentuale Auswaschung des Bors ergaben die abgelagerten Mischungen von Superphosphat mit Na-Ca-Borazit oder Ca-Borazit.

d) Maßgebend für die mehr oder weniger große Auswaschbarkeit der verschiedenen Borate bzw. Borazite ist der Anteil an Borsäure, den sie von sich aus oder unter dem Einfluß der als Streckungsmittel zugesetzten Mischkomponente auszubilden vermögen.

e) Bei reiner Superphosphatdüngung wurden praktisch immer die gleichen Borwerte erhalten wie bei ungedüngtem Boden. Durch Superphosphat erfolgte keine Erhöhung des auswaschbaren Bors.

f) Von der Dünger-Borsäure waren auf den verschiedenen Böden insgesamt 63—94% auswaschbar.

g) Zur Erschöpfung der einzelnen Böden an auswaschbarem Dünger-Bor waren Niederschlagsmengen von 1—2½ Jahren erforderlich.

Oft wird auch der Wunsch geäußert, etwa durch eine Bodenuntersuchung den Borgehalt zu ermitteln, um durch eine „Frühdiagnose" dem Auftreten der Herz- und Trockenfäule vorbeugen zu können.

---

[1]) C. Krügel, C. Dreyspring, R. Lotthammer, Bericht auf der Tagung der Landwirtschaftschemie. Frankfurt a. M. 1937. — [2]) Superphosphate **11**, 141 (1938).

Dieser Weg scheint leider nicht erfolgversprechend zu sein. In der Hamburger Versuchsstation wurden sehr eingehende Untersuchungen an rübenkranken und gesunden Rübenböden durchgeführt, die demnächst veröffentlicht werden.

Soviel sei erwähnt, daß von jedem uns durch unsere landwirtschaftlichen Beratungsstellen erreichbaren kranken Rübenschlage Bodenproben vom gesunden Feldstück, vom befallenen Feldstück und schließlich direkt aus dem Wurzelbereiche (Wurzelerde) gezogen und untersucht worden sind.

Irgendein brauchbarer Grenzwert, der eine Frühdiagnose ermöglichen könnte, war leider nicht festzustellen[1]).

In jüngster Zeit bearbeiteten wir das Bor-Problem von einer ganz anderen Frage ausgehend.

Herr Ing. W. Tell, Berlin, der ein Verfahren zur Schnellaufbereitung von Klärschlamm, Schlick und ähnlichen Massen ausgearbeitet hat, teilte uns u. a. die praktische Erfahrung mit, daß Feldschläge, welche Meeresschlickdüngung erhalten hatten, keine Herz- und Trockenfäuleerkrankungen der Rüben aufwiesen, während in der Nachbarschaft diese Rübenerkrankung auftrat[2]).

Diese Beobachtungen veranlaßten uns, Meeresschlick und Anlandungsböden auf ihren Gehalt an wasserlöslichem Bor zu untersuchen.

Die Untersuchung wurde nach dem in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren von dem einen von uns (L.) ausgeführt. Der Analysengang sei hier kurz skizziert.

A. Titrimetrisch erfaßbare Bormengen über 70 γ B_2O_3[3]).

250 *g* lufttrockener, durch das 1 *mm*-Sieb gesiebter Boden werden in einer Stohmannschen Literflasche mit 750 *ccm* destilliertem Wasser im Schüttelapparat nach Wagner bei 30—40 Umläufen in der Minute 3 Stdn. lang bei Zimmerwärme ausgeschüttelt. Das durch eine geräumige Porzellannutsche mit Rundfilter von Schleicher & Schüll Nr. 602 (hart) abgesaugte Filtrat erhält so viel Natriumcarbonat (Na_2CO_3 p. a.), daß es schwach alkalisch ist. Das Einengen des Filtrats auf wenige Kubikzentimeter geschieht in Platinschalen oder in einer 1 Liter fassenden Chromarganschale[4]). Darauf spült man die verbliebene Menge quantitativ in eine Platinschale und läßt auf einem elektrischen Heizbade bis

[1]) Vgl. Referat Dr. Doerell, IX. Assemblée de l'Institut International de Recherches Betteravières in Brüssel, 10. Januar 1939: Expériences faites en pratique avec le borax, l'acide borique et le Superphosphate boraté dans la culture de la betterave et l'entraînement du bore apporté par la fumure. — [2]) W. Tell, Schlick, ein Urprodukt von vielseitiger Verwendungsmöglichkeit. Selbstverlag. — [3]) 70 γ B_2O_3 = 190 γ $Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$ = 20 γ B. — [4]) Württembergische Metallwarenfabrik, Hamburg.

zur Trockne eindampfen. Der Rückstand wird zur Vertreibung organischer Stoffe, besonders organischer Säuren, geglüht und mit heißem destillierten Wasser quantitativ in einen 100 *ccm* fassenden Destillationskolben aus Quarz gebracht. Hier wird bei Schrägstellung des Kolbens und Gegenwart von 4 *mm*-Quarzkugeln[1]) oder gepulvertem Graphit die Flüssigkeit wieder bis zur Trockne eingedampft. Nach Abkühlen versetzt man das Zurückgebliebene mit 4 *ccm* konz. Schwefelsäure, gibt aus einem Tropftrichter 20 *ccm* Methanol und für die nötige zweite Destillation nochmals 10 *ccm* Methanol hinzu.

Der Borsäuremethylester wird in eine Vorlage (Platinschale) getrieben, die 3 *ccm* n-Natronlauge (= 0,12 *g* NaOH) enthält. Das Übertreiben des Esters ist beendet, wenn SO_3-Dämpfe auftreten. Zum abgekühlten Destillationsrückstand werden nochmals 20 *ccm* Methanol aus dem Trichter zugelassen, und die Destillation wird wiederholt. Man überzeugt sich, ob der Vorlageinhalt alkalisch geblieben ist, indem man 1 Tröpfchen der Flüssigkeit auf einen Streifen Indikatorpapier „Merck" bringt. Dann erhält das Destillat zur Oxydation von schwefliger Säure 4—5 Tropfen Perhydrol, wird auf einem elektrischen Heizbad zur Trockne eingedampft und über einem Brenner schwach geglüht. Den Rückstand nimmt man in wenig destilliertem Wasser auf und spült ihn quantitativ in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben aus borfreiem Glas. (Wenn nötig, quantitativ filtrieren; jedoch soll das Endvolumen möglichst nicht mehr als 10 *ccm* betragen.)

Die Titration erfolgt nach Angaben von K. Scharrer und R. Gottschall[2]):

Durch tropfenweisen Zusatz von 10%iger Salzsäure wird die Lösung gegen Methylrot sauer gemacht. Man kocht 3 Min. zum Vertreiben der Kohlensäure, kühlt ab und neutralisiert zunächst annähernd mit 1 bis 3 Tropfen n-Natronlauge, dann mit 3—4 Tropfen 0,1 n-Salzsäure, mit 1—2 Tropfen 0,1 n-Natronlauge und schließlich mit so viel 0,01 n-Salzsäure, daß die Titrationsflüssigkeit gerade einen p_H-Wert von 5—6 hat (Indikatorpapier Merck). Durch Zugabe von 0,5 *g* Mannit wird die schwach dissoziierte Borsäure in eine stärkere „Mannitborsäure" übergeführt. Noch einmal wird Kohlendioxyd vertrieben, die Lösung abgekühlt und mit 0,01 n-Natronlauge[3]) gegen Naphtholphthalein titriert. 1 *ccm* 0,01 n-Natronlauge = 0,3482 *mg* B_2O_3 = 0,0541 *mg* B (54 γ B) = 0,9536 *mg* Borax.

[1]) An Stelle von Quarzkugeln können auch poröse Quarzstückchen nach Dennstedt (Kahlbaum) gegen Siedeverzüge verwandt werden. Sie werden vor Verwendung ausgeglüht und sind dann immer wieder gebrauchsfähig. — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenern. u. Düngung **39**, 178, 186 (1935). — [3]) Mikrobürette mit $^1/_{100}$-Einteilung und Schellbachstreifen; Vorratsflasche ist paraffiniert.

B. Colorimetrisch erfaßbare Bormengen unter 70 γ B_2O_3.

Es wird das von R. Gottschall[1]) ausgearbeitete colorimetrische Verfahren benutzt. Es beruht nach F. Feigl[2]) darauf, daß eine Reihe von Oxyanthrachinonen mit konz. Schwefelsäure intensiv gefärbt und durch Borsäure charakteristisch umgefärbt wird als Folge der Bildung innerkomplexer Borsäureester. Feigl hat die Erfassungsgrenze für drei Vertreter der Oxyanthrachinongruppe festgestellt:

1. Alizarin S . . . . Erfassungsgrenze 1,0 γ Bor
2. Purpurin . . . . „ 0,6 γ „
3. Chinalizarin . . „ 0,06 γ „

Bei Gegenwart von Borsäure ändert sich die Farbe bei 1 von Rotgelb nach Rot, bei 2 von Orange nach Weinrot und bei 3 von Violett nach Blau. Die empfindlichste Reaktion auf Borsäure gibt Chinalizarin, wohl bedingt durch die Anzahl und Stellung der OH-Gruppen. Die mengenmäßige Erfassung von Bor unter 70 γ B_2O_3 wird nach dem Destillationsverfahren unter A vorgenommen, nur mit dem Unterschied, daß die vorgelegte Laugenmenge von 3 *ccm* n-Natronlauge auf 0,5 *ccm* herabgesetzt wird. Das alkalische Destillat wird ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd in der Platinschale auf dem Wasserbad oder dem elektrischen Heizbad zur Trockne eingedampft.

Da die Reaktion von Chinalizarin auf Borsäure durch Wasser, Fluoride und oxydierende Stoffe (NO_3', ClO_3' usw.) beeinflußt wird, glüht man den Trockenrückstand leicht durch. Nach Zusatz von 1 *ccm* Chinalizarinlösung [0,01% in 85%iger Schwefelsäure[3])] und Umfüllen in trockene borfreie Reagensgläser vergleicht man gegen einen Standard von 1—10 γ.

Flüssigkeiten, deren Farbtöne über 10 γ Bor anzeigen, werden durch Verdünnen mit bestimmten Mengen von Chinalizarinlösung in die Standard-Farbskala 0—10 γ gebracht.

Untersuchungsergebnisse.

Wie die Analysen (S. 20 u. 21) zeigen, ist der Gehalt des Meeresschlicks an wasserlöslichem Bor (B_2O_3) sehr beachtlich. Noch höher war er in den „Anlandungsböden": das sind Böden, die durch Aufschlickung dem Meere vor den eigentlichen Deichanlagen nach und nach abgerungen werden.

Der Gehalt an wasserlöslichem Bor mit 14—15 *mg* je Kilogramm lufttrockenen Bodens ist im Vergleich zu den sonst im Boden gefundenen Gehalten an wasserlöslichem Bor auffallend hoch.

---

[1]) Dissertation Göttingen 1935, S. 48—53. — [2]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 316 (1931). — [3]) J. Hudig und J. J. Lehr, Ztschrft. f. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 552 (1938).

Untersuchung von Schlick vom Vorland „Christianskoog“ und „Finkhauskoog“ auf Gehalt an wasserlöslicher Borsäure (B_2O_3).

250 *g* lufttrockener, durch das 2 *mm*-Sieb gesiebter Boden + 750 *ccm* Wasser (Verhältnis Boden : Wasser = 1 : 3) — 3 Stdn. rotierend geschüttelt.

1 *ccm* 0,01 n-Natronlauge = 0,3482 *mg* B_2O_3. Nullwert: 0,21 *ccm* 0,01 n-Natronlauge.

	Filtrat der Ausschüttelung: *ccm* = Boden in *g*		Verbrauch an *ccm* 0,01 n-Natronlauge	Wirklicher Verbrauch an *ccm* 0,01 n-Natronlauge	Entspricht *mg* B_2O_3	
	Christianskoog					
1. Auszug . .	700	233	5,56 — 0,21	5,35	1,86	
2. „ . .	690	230	0,71 — 0,21	0,50	0,17	
3. „ . .	680	227	0,30 — 0,21	0,09	0,03	
					Sa. 2,06 *mg* **B_2O_3** aus 250 *g* Boden	
			Auf 1 *kg* lufttrockenen Schlick bezogen: **8,24** *mg* **B_2O_3 = 14,63** *mg* **H_3BO_3**			
	Finkhauskoog					
1. Auszug . .	700	233	6,45 — 0,21	6,24	2,17	
2. „ . .	650	217	2,22 — 0,21	2,01	0,70	
3. „ . .	650	217	0,35 — 0,21	0,14	0,05	
					Sa. 2,92 *mg* **B_2O_3** aus 250 *g* Boden	
			Auf 1 *kg* lufttrockenen Schlick bezogen: **11,68** *mg* **B_2O_3 = 20,74** *mg* **H_3BO_3**			

Untersuchung der Böden „Klanxbüll" und „Dagebüll" auf Gehalt an wasserlöslicher Borsäure (B_2O_3). 250 *g* lufttrockener, durch das 2 *mm*-Sieb gesiebter Boden + 750 *ccm* Wasser (Verhältnis Boden : Wasser = 1 : 3) — 3 Stdn. rotierend geschüttelt.

1 *ccm* 0,01 n-Natronlauge = 0,3482 *mg* B_2O_3. Nullwert: 0,21 *ccm* 0,01 n-Natronlauge.

	Filtrat der Ausschüttelung: *ccm*	= Boden in *g*	Verbrauch an *ccm* 0,01 n-Natronlauge	Wirklicher Verbrauch an *ccm* 0,01 n-Natronlauge	Entspricht *mg* B_2O_3
Klanxbüll					
1. Auszug . .	610	203	5,71 — 0,21	5,50	1,92
2. „ . .	720	240	2,87 — 0,21	2,66	0,93
3. „ . .	720	240	1,48 — 0,21	1,27	0,44
4. „ . .	690	230	0,84 — 0,21	0,63	0,22
5. „ . .	700	233	0,44 — 0,21	0,23	0,08
					Sa. 3,59 *mg* **B_2O_3** aus 250 *g* Boden
					Auf 1 *kg* lufttrockenen Boden bezogen: **14,36** *mg* **B_2O_3 = 25,52** *mg* **H_3BO_3**
Dagebüll					
1. Auszug . .	720	240	6,04 — 0,21	5,83	2,03
2. „ . .	740	247	3,17 — 0,21	2,96	1,03
3. „ . .	730	243	1,45 — 0,21	1,24	0,43
4. „ . .	680	227	0,81 — 0,21	0,60	0,21
5. „ . .	650	217	0,42 — 0,21	0,21	0,07
					Sa. 3,77 *mg* **B_2O_3** aus 250 *g* Boden
					Auf 1 *kg* lufttrockenen Boden bezogen: **15,08** *mg* **B_2O_3 = 26,80** *mg* **H_3BO_3**

Wir fanden beispielsweise in unseren Bodenserien 0,03—0,37 *mg* B_2O_3 je Kilogramm lufttrockenen Bodens. E. W. Bobko und Mitarbeiter[1]) untersuchten in Rußland verschiedene Bodentypen und fanden 0,11 bis 0,25 *mg* wasserlösliches Bor. Der Gehalt nahm mit dem Fortschreiten der Bodenzersetzung ab. In Polen fanden F. Terlikowski und B. Nowicki[2]) 1—14 *mg* Bor je Kilogramm Boden.

Die eingangs mitgeteilte Beobachtung, daß auf den Feldern, welche Schlickzufuhr erhalten hatten, die Herz- und Trockenfäule der Rüben nicht auftrat, ist auf Grund der gefundenen Gehalte an wasserlöslichem Bor durchaus verständlich.

Qualitativer Nachweis von Blei in Kraftstoffen.

Von

Wilhelm Enning.

[Eingegangen am 13. Oktober 1941].

Vor kurzem habe ich an dieser Stelle[3]) eine Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Blei in regeneriertem bzw. benutztem Flugmotorenöl oder Autoöl veröffentlicht. Zum qualitativen Nachweis von Blei in Kraftstoffen wird häufig eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff benutzt, um das Blei als Bleibromid auszufällen. Dieses Verfahren ist aber nicht zuverlässig, da bei Kraftstoffen, die nur wenig oder garnicht gebleit sind, ebenfalls eine Trübung entsteht. Deshalb wird für manchen Fachgenossen der folgende qualitative Nachweis von Interesse sein, der auf jeden Kraftstoff angewendet werden kann und zuverlässig ist.

Prinzip: Durch Zugabe von Salpetersäure wird das Blei des Bleitetraäthyls durch Schütteln als Bleinitrat in Lösung gebracht, durch Zugabe von Schwefelsäure sodann in Sulfat übergeführt.

Ausführung: 200 *ccm* des zu untersuchenden Kraftstoffes werden in einen Schütteltrichter gegeben. Dann fügt man 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) hinzu und schüttelt 3—4 Min. kräftig durch (Lüften durch Drehen des Hahnes). Diese Absorption geht so gründlich vor sich, daß etwa 95% des vorhandenen Bleitetraäthyls absorbiert werden. Das Ausschütteln braucht deshalb nicht wiederholt werden. Nachdem sich die Salpetersäure abgesetzt hat, läßt man sie in ein 100 *ccm*-Becherglas (hohe Form) ablaufen. Man gibt nun in die Salpetersäure vorsichtig 15 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und kocht über offener Flamme oder besser auf einer Heizplatte. Bei Vorhandensein von Blei fällt in kurzer Zeit Bleisulfat aus.

---

[1]) Ztschrft. f. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **4**, 327, 334 (1937). — [2]) Roczniki Nauk rolniczych i lesnych **28**, 135 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 835 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **122**, 334 (1941).

Kontrolle des Niederschlages: Man dekantiert mehrmals mit destilliertem Wasser, gibt fast gesättigte Ammoniumacetatlösung und einige Tropfen Ammoniak hinzu. Der Niederschlag löst sich in kurzer Zeit. Nach Zugabe von Kaliumdichromatlösung fällt ein gelber Niederschlag von Bleichromat aus, der in Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure aber löslich ist.

Der beschriebene Nachweis läßt sich in etwa 15 Min. ausführen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. R. Reissner. K. Fresenius.

Literatur. S. W. Souci, unter Mitwirkung von F. Fischler und H. Thies, Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. Erster Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. Zweite, umgearbeitete und vervollständigte Auflage. IX, 139 Seiten. Springer, Berlin 1941. Preis geb. RM. 7.50.

Aus der Vorbemerkung, die B. Bleyer dem Praktikum der analytischen Chemie von S. W. Souci voranschickt, geht hervor, daß das Buch aus langjähriger praktischer Erfahrung im Institut für pharmazeutische und Lebensmittelchemie der Universität München beim Unterricht der Studierenden entstanden ist. Der vorliegende erste Teil läßt unter erheblicher Kürzung und Neuaufnahme wichtiger Reaktionen die bekannte Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von Jacob Volhard wieder aufleben. Unter Beibehaltung des bewährten Unterrichtsgrundsatzes dieses berühmten Altmeisters der Analyse wird der Studierende durch Beschreibung geeigneter Versuche und darauf Bezug nehmende Fragen zur experimentellen Arbeit und gleichzeitig zur theoretischen Ausarbeitung fortschreitend angeleitet. Zunächst werden beachtenswerte Richtlinien zur Unfall- und Schadenverhütung und Anleitungen zur ersten Hilfe bei Unglücksfällen gegeben; es folgen eine Tabelle des periodischen Systems der Elemente und lesenswerte Ausführungen dazu. Der anschließende erste Abschnitt der Anleitung zum Praktikum der qualitativen Analyse behandelt das Verhalten der Elemente der ersten beiden analytischen Gruppen, wobei an geeigneten Stellen die elektrolytische Dissoziation, das Massenwirkungsgesetz, das Löslichkeitsprodukt, die Wertigkeit, Oxydation und Reduktion und ähnliche wichtige Dinge besprochen werden. Der zweite Abschnitt bringt die notwendigen Angaben für die Phosphorsäuren, die Oxalsäure, die Weinsäure und die Metalle der dritten und vierten analytischen Gruppe, während im vierten Abschnitt die Elemente der fünften und sechsten analytischen Gruppe abgehandelt werden. Der vierte Abschnitt ist den Säuren vorbehalten.

Den Abschluß bilden Verzeichnisse der für das qualitative Arbeiten erforderlichen Arbeitsgeräte und Chemikalien, sowie Löslichkeitstabellen und eine Atomgewichtstafel.

Den einzelnen Kapiteln sind jeweils kurze Angaben über Bedeutung, Vorkommen, Technologie und Verwendung der behandelten Stoffe vorangestellt. An geeigneten Stellen gesetzte Fragezeichen sollen den Benutzer des Buches zum Nachdenken anregen. Die Antwort kann er gleich dazu schreiben, da das Buch mit weißen Blättern durchschossen ist.

Es ist sehr zu begrüßen, daß das Buch jetzt allgemein zugänglich ist, während die erste Auflage, als Manuskript gedruckt, nicht im Buchhandel zu haben war. Studierende, die das Praktikum gewissenhaft durcharbeiten, können dabei viel lernen; sie lernen nicht nur einzelne Reaktionen kennen, sondern werden in die analytische Chemie eingeführt. Das Buch wird sicher bald viele Freunde finden. R. Fresenius.

Gold. Über eine Methode zur quantitativen spektrographischen Bestimmung von Gold in Seifenproben berichten G. Claus, Fr. Hegemann und Fr. Rost[1]). Das Verfahren soll die Bestimmung kleiner und kleinster Goldgehalte in Sandproben gestatten. Die angegebene Arbeitsvorschrift gliedert sich in folgende Arbeitsgänge: 1. Das Vorrichten der Probe. 2. Die Herstellung des Bromauszuges. 3. Die spektrographische Bestimmung des Goldes in einem kleinen Anteil des Auszuges, die bei dem groben Verfahren direkt erfolgt, während bei der verfeinerten Methode eine Anreicherung vorausgeht.

1. Das Vorrichten der Probe.

Die Seifenprobe muß, speziell wenn sie sehr geröllreich (= reich an groben Anteilen) ist, durch Absieben bei etwa 3—4 *mm* vom Geröll befreit werden. Die groben Anteile (Schotter) besitzen meist einen nur sehr geringen oder überhaupt keinen Goldgehalt und können daher bei der Bestimmung des Gehaltes von Seifen ganz außer acht gelassen werden. Man gibt 1 *kg* des Sandes zunächst trocken durch ein Sieb der obengenannten Feinheit und wäscht hernach den Siebrückstand gründlich mit Wasser nach, so daß alle feinen anhaftenden Anteile mit durchgewaschen werden. Der nasse Siebdurchfall wird getrocknet und dann mit dem Durchfall vom vorangehenden Trockenabsieben vereinigt. Nach Auswägen des vereinigten Feingutes wird die Extraktion mit Brom durchgeführt.

2. Der Bromauszug.

Die abgesiebte Sandprobe[2]) bringt man in eine Pulverflasche von 2 *l* Inhalt, die mit Schliffstopfen versehen ist, und fügt für je 100 *g* Einwage 2 *ccm* Brom und 2 *ccm* Äther hinzu. Nach kräftigem Durchschütteln läßt man über Nacht verschlossen stehen. Hierauf gibt man Wasser in einer Menge, die dem Gewicht der Einwage entspricht (= etwa 1000 *ccm*) zu, schüttelt wiederholt durch und läßt nochmals 24 Stdn. stehen[3]). Bei sehr tonreichen Seifenproben empfiehlt es sich, vor dem Verdünnen mit Wasser 10 *g* Natriumchlorid auf je 1 *l* des fertigen Auszuges beizugeben.

[1]) Ztschrft. f. angewandte Mineralogie **1**, 60 (1937); vgl. hierzu diese Ztschrft. **122**, 369 (1941). — [2]) An einer späteren Stelle der Arbeit wird eine Mengenangabe für die einzusetzende Feinsandprobe von 1000 *g* gegeben (R. R.). — [3]) Dabei wird eine bevorzugte Adsorption des Goldes am Bodenkörper sowie an den Glaswandungen vollständig außer acht gelassen (R. R.).

3. Die spektrographische Goldbestimmung.

a) Nach der direkten Tropfmethode: Nach dem Absitzen des Bodenkörpers entnimmt man von der überstehenden klaren Lösung 0,1—0,5 *ccm* mit einer Mikropipette und tropft diese Menge auf das plangeschliffene Ende einer auf 70—80° C erwärmten Kohleelektrode, wo sie rasch einsickert (siehe Abb. 12). Die Elektrode selbst besteht aus einer Spektralkohle höchster Reinheit, besitzt eine Länge von 3—3,5 *cm* und einen Durchmesser von 5 *mm* und wird in einem Metallblock auf die gewünschte Temperatur gebracht. Hierbei verhindern die Glaskugeln und das Glasrohr eine direkte Berührung der Elektrode mit dem Metall. Beim langsamen Auftropfen muß darauf geachtet werden, daß die Lösung nicht seitlich an der Kohle herunterläuft. Sollten sich infolge zu rascher Verdampfung des Lösungsmittels auf dem Planschliff der Elektrode Salze ausscheiden, so bringt man diese durch sorgfältiges Auftropfen von destilliertem Wasser ebenfalls zum Einsickern.

Die so vorbereitete Kohle wird nun als Kathode in den unteren Halter des Bogenstativs eines Spektrographen[1]) eingespannt, und zwar so, daß die Kathodenoberfläche in eine geringe, bei allen Versuchen konstant gehaltene Entfernung über dem unteren Ende des 4,5 *mm* hohen Spaltes des Spektrographen eingestellt ist. Dadurch kann die Linienverstärkung, die sich bei Scharfabbildung der Zone unmittelbar über der Kathode auf den Spalt ergibt, ausgenutzt werden. Man erreicht die Feineinstellung der Kathode dadurch, daß man den Bogen mitsamt den Elektroden durch eine zweite Linse auf einen Hilfsschirm abbildet; mittels eines auf diesem befindlichen Kreuzes kann die Kathodenoberfläche genau anvisiert werden. Nach Einstellung der Kathode bringt man die Elektroden durch Senken der Anode in Berührung und schaltet einen Strom von 12 Amp. ein. Durch Heben der Anode bringt man dann den Lichtbogen bei geöffnetem Spalt zur Zündung. Nun nimmt man bei einer Stromstärke von 9 Amp. mit einer Belichtungszeit von 90 Sek. ein erstes und dann mit 60 Sek. Belichtungszeit noch ein zweites Spektrum auf. Die belichtete Platte[2]) wird vor dem Entwickeln kurz gewässert, dann in einem jedesmal frisch angesetzten Metol-Hydrochinon-Entwickler genau 3 Min. lang entwickelt. Nach kurzem Wässern fixiert man mindestens 20 Min. lang und wässert schließlich etwa ½ Stde. in fließendem Wasser. Alle Arbeiten bis zur vollständig ausfixierten Platte müssen in völliger Dunkelheit durchgeführt werden.

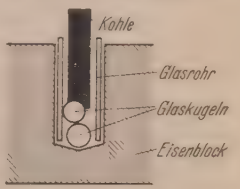


Abb. 12.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgt durch visuellen Vergleich der Goldlinien 2675,95 Å oder 2748,26 Å mit den gleichen Linien einer Reihe von Testaufnahmen, die in Gehaltsstufen von 1:2:5:10 geteilt sind. Die

[1]) Verwendet wurde ein großer Autokollimationsapparat der Fa. R. Fuess. — [2]) Als photographische Platten wurden Silbereosinplatten von Perutz benutzt. Diese wurden in völliger Dunkelheit in die Kassetten eingelegt.

Abschätzung des Goldgehaltes ist somit ebenfalls innerhalb der angeführten Stufung möglich. Für den Vergleich hat man bei Goldmengen über 1 γ, die zur Ableuchtung gelangten, sowie in Gegenwart von Eisen, Magnesium und Blei die Linie 2748,26 Å, bei Goldmengen unter 1 γ die Linie 2675,95 Å zu benutzen.

Zur Herstellung der Testreihe wird wie folgt verfahren: Man unterwirft goldfreie Proben der gleichen Seife, die untersucht werden soll, wie oben der Bromextraktion, wobei man jedoch stufenweise Gold in Lösung zusetzt. Anschließend verfährt man wie oben beschrieben und erhält so eine Reihe von Aufnahmen, die den Gehaltsstufen 1:2:5:10 entsprechen. Dieses Verfahren empfiehlt sich vor allem dann, wenn über ein größeres Seifengebiet viele Analysen durchgeführt werden müssen. Sollen jedoch Seifen verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung untersucht werden, so genügt es nach Angabe der Verfasser, wenn man sich bloß zwei Testreihen aufstellt. Bei der einen Reihe wird man zweckmäßig von einer quarzreichen, bei der anderen von einer tonig-lehmigen, goldfreien Seifenprobe ausgehen. Je nach dem Charakter der zu prüfenden Seife wird man dann entweder die eine oder die andere der beiden Testreihen zum Vergleich heranziehen. Auch dann ist nach Angabe der Verfasser die Unterschiedsmöglichkeit innerhalb der angegebenen Gehaltsstufen gegeben.

b) Nach der Anreicherungsmethode: 25 *ccm* des Bromauszuges werden in einer kleinen glasierten Porzellanschale zur Trockene eingedampft. Zu dem Rückstand, der an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und wieder weich wird, fügt man die Hälfte einer dokimastischen Schmelzmischung, bestehend aus

4 *g* Kaliumnatriumcarbonat,
3 *g* Boraxglas,
2 *g* Bleiacetat,
1 *g* Quarzpulver,

und wischt damit die Schale sorgfältig aus. Mit einem weiteren Viertel der Schmelzmischung wischt man nach und bringt das Ganze in einen kleinen unglasierten Porzellantiegel. Schließlich bedeckt man mit dem restlichen Viertel des Flusses. Nach langsamem Vorheizen über einem Bunsenbrenner bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt man den Schmelzinhalt mittels eines Gebläses bis zum ruhigen Fließen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und trennt den Bleiregulus sauber von der Schlacke. Die Schlacke selbst wird einer Wiederholungsschmelze mit

2 *g* Kaliumnatriumcarbonat,
2 *g* Boraxglas,
1 *g* Bleiacetat,

unterworfen und ein zweiter Bleikönig erschmolzen. Beide Könige im Gesamtgewicht von etwa 1,5 *g* werden dann über einem Gebläse in einem unglasierten Porzellanschiffchen gemeinsam bis auf einen Durchmesser von 0,8—1,2 *mm* innerhalb von etwa 10 Min. abgetrieben. Den verkleinerten Regulus bringt man hierauf in ein dünnwandiges Reagensglas (6×60 *mm*) und löst in 3 Tropfen verdünnter Salpetersäure (1:3) auf. Hierbei bleibt das Gold, wenn es in Mengen von mehr als 1 γ vorhanden ist, in Form von sichtbaren, schwarzen Flocken ungelöst zurück. Dabei stellt man das Reagensglas in den früher beschriebenen Metallblock und

hält eine Temperatur von etwa 70° C ein. Nach Auflösung des Bleies und Abkühlen fügt man noch wenige Tropfen von gesättigtem Bromwasser hinzu und bringt so auch das Gold in Lösung. Die erhaltene Auflösung wird mit einer Mikropipette aufgenommen und auf die Spektralkohle getropft. Man spült das Reagensglas mit einigen Tropfen Bromwasser nach und nimmt ebenfalls mit der Kohle auf. Die Gesamtmenge der hierbei aufgetropften Lösungen soll 0,2 *ccm* nicht wesentlich übersteigen. Die Ableuchtung und weitere Durchführung der Bestimmung erfolgt dann so wie bei der direkten Tropfmethode, nur muß die zum Vergleich herangezogene Testreihe ebenfalls nach dem Verfahren der Anreicherungsmethode hergestellt worden sein.

Genauigkeit und Brauchbarkeit der Methode.

Als Grenze der Nachweisbarkeit wird von den Verfassern für die direkte Tropfmethode ein Goldgehalt von 0,2 *g/t*, für die Anreicherungsmethode ein Gehalt von 4 *mg/t* angegeben. Die Schätzung der Goldgehalte erfolgt in Stufen von 1:2:5:10. Gleichzeitig wird aber der Fehler, der allein beim Ableuchten durch Wandern des Lichtbogens unterläuft, auf 50—100% beziffert[1]). Wie jedoch Versuche an synthetischen Gemischen zeigten, liegt die Beeinflussung durch Schwächung der Goldlinien durch gleichzeitig im Bromauszug vorhandene Begleitelemente, vor allem durch Eisen, noch außerhalb dieser Fehlergrenze. Es hängt demnach die Genauigkeit und Verläßlichkeit der Methode hauptsächlich davon ab, ob die Testreihe in Gegenwart von ungefähr gleichen Mengen derselben Begleitelemente, vor allem von Eisen, aufgenommen wurde. Dennoch geben die Verfasser an, daß die Schwächung der Goldlinien für die verschiedenartigsten Seifen (sandig, tonig usw.) innerhalb der Fehlergrenze konstant sei. Es geht aus der Arbeit leider nicht klar hervor, welche Fehlergrenze hierbei gemeint ist. Es sind lediglich vier Testanalysen, von denen je zwei mit einer goldfreien lehmigen, die anderen mit einer quarzreichen sandigen Seifenprobe unter Zusatz von gemessenen Goldmengen durchgeführt wurden, zahlenmäßig angegeben, die Fehlbeträge im gefundenen Goldgehalt bis über 200% aufweisen. Zusammenfassend kann vielleicht gesagt werden, daß die vorliegende Methode am ehesten dann zu brauchbaren Ergebnissen führen wird, wenn die Testreihe doch mit Sandproben von annähernd gleicher Zusammensetzung aufgestellt wurde. Und dann bleibt noch dahingestellt, inwieweit die Testprobe mit der Analysenprobe im adsorptiven Verhalten als Bodenkörper bei der Bromextraktion übereinstimmt (R. R.). R. Reissner.

Eine Farbreaktion für elementaren Schwefel mit Hilfe von Pyridin und anderen Lösungsmitteln teilt H. Sommer[2]) mit. Pyridin ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für krystallinen und amorphen Schwefel; setzt man zu einer solchen Lösung von Schwefel in Pyridin eine kleine Menge wäßrigen Alkalis zu, so erhält man Farben, die eine rohe quantitative Schätzung des anwesenden Schwefels gestatten; 2 *mg* in 1 *ccm* können noch durch eine hellblaue Färbung nachgewiesen werden. *Verfahren:* Das

[1]) Sodaß also die Gehaltsstufe 1 : 2 bereits sehr problematisch ist (R. R.). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 368 (1940).

zur Extraktion benutzte Pyridin muß wasserhell sein und so bleiben, wenn es mit starkem Alkali gekocht wird; Muster, die mit Alkali eine Verfärbung geben, sind wahrscheinlich mit Schwefel verunreinigt. Kleine Mengen von Wasser oder Ammoniak stören nicht bei der qualitativen Prüfung, sie müssen aber für genaueres Arbeiten entfernt werden. Das auf elementaren Schwefel zu untersuchende Material wird mit heißem Pyridin extrahiert und die Lösung, wenn nötig, filtriert. Man setzt dann dem Filtrat $^1/_{10}$ des Volumens an 2 n-Natronlauge zu und vermerkt sofort nach kurzem Schütteln bei Zimmertemperatur die Farbe der Pyridinschicht. Man kann statt Ätzalkali auch Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat verwenden, doch entwickelt sich bei den letzteren die Farbe erst beim Kochen und zeigt über das ganze Gebiet der Schwefelkonzentration verschiedene Farbintensitäten. Die Anwesenheit von etwa 10% Wasser ist wesentlich; eine stärkere Verdünnung verursacht eine Farbänderung. Die Menge des anzuwendenden Alkalis für die stärkste Farbentwicklung ist der Schwefelmenge proportional. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt in der Größenordnung von 2 γ Schwefel je Kubikzentimeter. Der Verfasser stellt folgende Tabelle auf:

Verhältnis Schwefel : Pyridin	Farbentwicklung von 1 *ccm* Pyridin mit 0,1 *ccm*	
	2 n-Natronlauge	gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung
1 : 100	Dunkelrotbraun	Dunkelgrünlichblau
1 : 1000	Dunkelolivgrün	Dunkelpreußischblau
1 : 10 000	Grünlichblau	Stark blau
1 : 100 000	Hellhimmelblau	Himmelblau
1 : 300 000	Spur blau	Sehr hellblau
1 : 500 000	Fraglich	Sehr blaßblau
1 : 1 000 000	Farblos	Fraglich

Für den Nachweis von Schwefel in Mengen von 10 γ oder weniger scheint die Anwendung von Natriumhydrogencarbonat etwas vorteilhafter zu sein. Zu 1 *ccm* der Pyridinlösung einer unbekannten Schwefelmenge setzt man 0,1 *ccm* gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung hinzu, kocht die entstehende Mischung wenige Sekunden und beobachtet unmittelbar die Färbung. Das krystallinische Natriumhydrogencarbonat, das sich unter diesen Bedingungen absetzt, bildet einen geeigneten weißen Hintergrund für die Begutachtung der blauen Farbe. Für den colorimetrischen Vergleich bei durchfallendem Licht kann in Gegenwart kleiner Schwefelmengen die gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung durch eine $\frac{1}{100}$-Sättigung ersetzt werden, die mit Pyridin eine klare Lösung ergibt. Eine Annäherung an die Menge des anwesenden Schwefels kann man am besten durch serienweise Verdünnung der fraglichen Lösung und Vergleich mit bekannten Normallösungen, die man gleichzeitig herstellt, erhalten. Das fortschreitende Verblassen ist fraglos das Haupthindernis

für eine genaue Bestimmung. — Die Reaktion ist positiv für freien Schwefel und Körper, die den Schwefel lose gebunden halten, wie Natrium- und Ammoniumpolysulfide. Natriumsulfid, Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit und ähnliche Verbindungen geben keine Färbungen, elementares Selen und Phosphor ebensowenig. Das Pyridin kann man durch andere alkalische organische Lösungsmittel wie Anilin oder Triäthanolamin ersetzen, aber eine hohe Empfindlichkeit erreicht man nur mit Pyridin oder Chinolin. Triäthanolamin und andere aliphatische Amine können auch das anorganische Alkali ersetzen. — Manche organische Lösungsmittel, besonders Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffe, hindern die Reaktion, wahrscheinlich weil sie das Lösungsgleichgewicht stören. Die niederen Alkohole stören nicht und können an Stelle von Wasser bei der Prüfung benutzt werden. Daß Chloroform und andere mehrhalogenierte Kohlenwasserstoffe nicht anwesend sein dürfen, ist klar, da diese Verbindungen sich mit einem Gemisch aus Alkali und Pyridin purpurn färben, wie W. H. Cole[1]) sowie J. H. Ross[2]) nachgewiesen haben. Spuren freier Halogene geben Braunfärbung. Sommer führt über die Ursache des Auftretens der Farbe aus, daß sie durch die feine kolloidale Verteilung des Schwefels herbeigeführt wird und daß das Verblassen eine Folge der allmählichen Oxydation des Schwefels zu Thiosulfat ist, die durch Umschütteln noch gefördert wird. Der Verfasser hat die Reaktion angewendet, um freien Schwefel z. B. in Ultramarin, in Gummi, in gewissen Drogen und Insektenbekämpfungsmitteln und in Zündhölzern nachzuweisen.

K. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

W. Dehio. K. Fresenius.

Eine neue Reaktion zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen, die weder Stickstoff noch Schwefel enthalten, beschreibt D. Davidson[3]). Der Nachweis beruht auf der Löslichkeit des EisenIII-hexathiocyanoferriats $Fe[Fe(SCN)_6]$ in Sauerstoffderivaten im Gegensatz zu der völligen Unlöslichkeit dieses Doppelsalzes in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten. Davidson gibt der Reaktion den Namen „Ferroxreaktion" und das zu ihrer Durchführung dienende Reagenspapier bezeichnet er als „Ferroxpapier". Zur Herstellung des Reagenspapiers löst man einerseits 1 *g* EisenIII-chlorid in 10 *ccm* Methylalkohol und andererseits 1 *g* Kaliumrhodanid ebenso in 10 *ccm* Methylalkohol. Nach dem Zusammengießen beider Lösungen filtriert man vom Niederschlag ab und tränkt mit dem Filtrat Filtrierpapier. Das Papier soll mehrmals mit der Flüssigkeit getränkt werden. Man läßt an der Luft trocknen und zerschneidet es dann in 5 *mm* breite Streifen. Die so hergestellten Streifen sollen einen grünlichen Reflex, ähnlich den Fuchsinkrystallen, besitzen;

[1]) Journ. of Biol. Chem. **71**, 173 (1926). — [2]) Journ. of Biol. Chem **58**, 641 (1923). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 40 (1940).

in gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt lassen sie sich lange aufbewahren.

Zur *Ausführung der Reaktion* bringt man etwa fünf Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf einen Abschnitt des Reagenspapieres; handelt es sich um feste Stoffe, so stellt man sich von ihnen eine möglichst gesättigte Lösung in Kohlenwasserstoffen oder deren Halogenverbindungen her, in denen man die Löslichkeit des Stoffes beobachtet hat. Ein positiver Ausfall der Reaktion zeigt sich durch Eintritt einer dunkel weinroten Färbung der Flüssigkeit an. Nach Davidson lassen sich mit dieser Reaktion noch Spuren von Sauerstoffverbindungen nachweisen; eine größere Zahl untersuchter Präparate wird in der Arbeit angeführt. Mineralsäuren und Wasserstoffsuperoxyd bleichen das Ferroxpapier. Die Behauptung von H. I. Schlesinger und H. B. van Valkenburgh[1]), daß das Reagens in Benzol löslich sei, konnte nicht bestätigt werden.

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen, die keine anderen Elemente als C, H, N, S und O enthalten, beschreibt E. W. D. Huffmann[2]). Die Bestimmung zerfällt in zwei Phasen. Die erste ist die Reaktion zwischen den bei der katalytischen Verbrennung gebildeten Oxyden des Schwefels und metallischem Silber, die unter quantitativer Bildung von Silbersulfat verläuft. Die zweite Reaktion ist die elektrochemische Abscheidung des Silbers aus dem Silbersulfat. Bei der Bestimmung erhält man noch die Werte für C und H. Die Abscheidung des Silbers führt man in einer verdünnten Lösung von Isopropylalkohol aus.

Zur Ausführung der Bestimmung ist eine größere Apparatur erforderlich, die, ebenso wie die Ausführung selbst, in der Arbeit genau beschrieben wird. W. Dehio.

Über die qualitative und annähernd quantitative Analyse von Mischungen aliphatischer Säuren berichten S. T. Schicktanz, W. J. Steele und A. C. Blaisdell[3]). *Analytisches Verfahren:* Man fügt zu der in einen Destillierkolben eingefüllten wasserfreien Säuremischung 200—300 *ccm* trockenes Benzol hinzu und führt die Destillation in einer gewöhnlichen Destillierkolonne durch. Man kocht den Inhalt des Destillationskolbens zuerst 10 Min. lang am Rückflußkühler und zerlegt dann das Destillat in Fraktionen von je 10 *ccm* mit einer Geschwindigkeit von 1 *ccm* je Minute. Wenn im Destillat Säure auftritt, so ist dies entweder Ameisen- oder Essigsäure oder beides; sind sie nicht anwesend, dann ist das Destillat praktisch neutral, da die höher siedenden Säuren nicht azeotropisch aktiv mit Benzol sind. Wenn sich während der Destillation herausstellt, daß das ursprünglich zugesetzte Volumen Benzol nicht ausreicht, so kann man die Destillation unterbrechen und weiteres Benzol zugeben ohne Nachteil für das Ergebnis der Analyse. Hat man Ameisen- und Essigsäure herausdestilliert, so fährt man mit der Destillation fort, um die Hauptmenge des Benzols herauszuschaffen, ehe man 200—300 *ccm* trockenes Toluol zusetzt.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1212 (1931); vgl. diese Ztschrft. **104**, 52 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 53 (1940). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 320 (1940).

Die kleine Benzolmenge (25—50 *ccm*), die zurückgeblieben ist, destilliert dann zuerst ab und stört die azeotropische Destillation der höher siedenden sauren Substanzen nicht. Man setzt die Toluoldestillation fort, bis die 10 *ccm*-Fraktionen des Destillats weniger als 0.04×10^{-3} Mole Säure enthalten. Dann sind praktisch alle sauren Bestandteile aus dem Kolbeninhalt entfernt. Wenn die Fraktionen aus dem Destillierapparat herausgenommen sind, mischt man sie mit etwa 20 *ccm* Wasser in einem Erlenmeyerkolben, schüttelt 15 Sek. lang heftig und titriert mit 0,1 n-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Nähert man sich dem Endpunkt, so muß man heftig schütteln, um sicher zu sein, daß alle Säure in der Kohlenwasserstoffschicht titriert worden ist. — Falls die unbekannte Säuremischung in Gestalt ihrer Natriumsalze erhalten worden ist, schlagt man folgendes Verfahren ein: Man dampft die Salze in einer Abdampfschale auf dem Dampfbade zur Trockne ein, pulvert sie fein und bringt sie in einen 500 *ccm*-Rundkolben, der mit einem Normalschliff mit der Destillationskolonne und auch mit der Entwässerungsvorrichtung verbunden ist. Man gibt noch Benzol und einige Siedesteinchen in den Kolben und schließt dann an den Entwässerungsapparat an, läßt die Kolbeninhalte am Rückflußkühler kochen, bis sich keine Feuchtigkeit mehr im gebildeten Kondensat im Kühler zeigt, gibt zu dem abgekühlten Inhalt einen Überschuß einer wasserfreien Lösung von Toluolsulfosäure in Benzol oder Toluol, schließt den Kolben dann an den Destillationsapparat an und erhitzt am Rückflußkühler $^1/_2$ Stde., ehe man mit der Abnahme des Destillates anfängt. Während des Erhitzens am Rückflußkühler werden die aliphatischen Säuren aus den Salzen durch die stärkere Toluolsulfosäure freigemacht und diese bilden dann die entsprechenden azeotropischen Mischungen mit den Kohlenwasserstoffen. Die Destillation und Titration der Säuren in den Destillaten führt man dann wie oben beschrieben aus. K. Fresenius.

Die Einwirkung gewisser Kohlenhydrate auf die Carotinbestimmung haben E. J. Lease und J. H. Mitchell[1]) untersucht. Sie stellen dabei fest, daß Kohlenhydrate wie Glucose, Fructose, Maltose, aber auch in Dextrin umgewandelte Stärke die völlige Extraktion von Carotin durch alkoholische Kalilauge ganz oder teilweise verhindern, indem sie sich zu einem harzartigen Überzug der Gewebe polymerisieren oder gummiartig, klumpig und harzartig werden. Man kann aber diese Harzmasse durch 5 Min. langes Kochen mit drei Raumteilen Wasser lösen; dann wird das Carotin leicht durch Fettlösungsmittel gelöst und seine Bestimmung ist in gewohnter Weise ausführbar. Sind große Mengen von Kohlenhydraten anwesend, so kann man das Carotin durch Extraktion mit Alkohol bestimmen; benutzt man alkoholische Kalilauge, so muß man darauf noch mit Wasser auskochen, um die Harze aufzulösen, ehe man das Carotin mit Fettlösungsmitteln behandelt. K. Fresenius.

Über die Bestimmung von m-Xylidinen und Gesamt- o- und p-Xylidinen berichten W. Seaman, A. R. Norton und R. W. Mason[2]). Die Brauch-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 337 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 345 (1940).

barkeit der Analysenmethode hängt vom Besitz eines Musters von bekanntem Xylidingehalt ab, das keine bromverbrauchenden Körper außer Xylidin enthält. Man analysiert das Muster auf den Gesamt-Xylidingehalt durch Messung seines Verbrauchs an n-Natriumnitritlösung und korrigiert das Gewicht des Musters auf Basis eines 100%igen Xylidins. Nitritverbrauch: Zu 6 *g* (±0,1 *g*) des Musters, das sich in einem 500 *ccm*-Jodkolben befindet, setzt man 25 *ccm* Wasser, etwa 50 *g* Eis und 52 *ccm* n-Natriumnitritlösung hinzu, fügt rasch 25 *ccm* konz. Salzsäure zu, verstopft den Kolben sofort, schüttelt gut um und läßt 5 Min. lang in einem Eisbad stehen, gibt dann rasch einen Überschuß von 0,1 n-Natriumsulfanilatlösung zu, verstopft wieder, schüttelt um und titriert mit 0,1 n-Natriumnitritlösung, bis man augenblicklich eine Blaufärbung erhält, wenn man etwas von der Lösung auf einen Aufstrich von Stärkekleister bringt, der Kaliumjodid enthält. Am Endpunkt kann diese augenblickliche Blaufärbung zu wiederholten Malen 10 Min. lang erhalten werden, ohne daß man weiteres Nitrit zugibt.

$$\%\,\text{Xylidin} = \frac{ccm\ \text{n-Natriumnitritlösung} \times 0.1212}{g\ \text{Muster}} \times 100,$$

wobei der Faktor 0,1212 dem Wert von 1 Milliäquivalent Xylidin entspricht. — Bromierungswert: Man wägt Muster des Xylidins (zwischen 0,19 und 0,21 *g*) genau in einen 500 *ccm*-Jodkolben ein, der 45 *ccm* denaturierten Alkohol (95% Äthylalkohol und 5% Methylalkohol) enthält. Aus einer 50 *ccm*-Bürette setzt man genügend 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung zu, um einen Überschuß von 2—4 *ccm* zu haben. (Der Überschuß muß innerhalb dieser Grenzen bleiben; man überzeugt sich davon durch eine weiter unten zu beschreibende Bestimmung.) Man verschließt den Kolben und setzt ihn in ein Eisbad, dessen Temperatur zwischen —4° und —8° C liegen soll. Während des Kühlens stellt man 30 *ccm* konz. Salzsäure in einen Meßzylinder in die Kältemischung ein. Nach 10 Min. gießt man die Säure rasch in den Kolben, der sofort wieder verstopft und im Bad genau weitere 10 Min. stehen gelassen wird. Man setzt dann eine Lösung von 0,5 *g* Kaliumjodid in 20 *ccm* Wasser in zwei Anteilen zu dem Kolbeninhalt zu und läßt einwirken. Nach jeder Zugabe von Jodidlösung ist der Kolben gut umzuschütteln. Man titriert die Mischung mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, bis eine schwach gelbliche Färbung erreicht ist, füllt dann den Kolben fast bis zum Halse mit Wasser (um eine Störung des Stärkeendpunktes durch zu hohe Alkoholkonzentration zu vermeiden) und titriert nun mit Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der durch den Stärkeindikator hervorgerufenen Blaufärbung aus. Berechnungen: Wenn X = *ccm* verbrauchter 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung zum Bromieren von o- und p-Xylidinen ist und A = *ccm* verbrauchter 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung für das Muster ist, dann ist A—X = *ccm* verbrauchter 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung für m-Xylidin. — C soll dem Prozentgehalt an Xylidin entsprechen, der durch Nitritverbrauch × 0,01 festgestellt wird, und B bezeichnet das Gewicht des Musters × C. Da 1 *ccm* 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung = 0,004880 *g* o- und p-Xylidin, und 1 *ccm* 0,1611 n-Bromid-Bromatlösung = 0,009761 *g* m-Xylidin ist, so ist

$0{,}004880\,X + 0{,}009761\,(A—X) = B$ und $X = 2\,A — \frac{B}{0{,}004880}$. Das Gewicht von o- und p-Xylidin ist also $= 0{,}004880\,X$ oder $0{,}009761\,A—B$. Der unkorrigierte Prozentgehalt von o- und p-Xylidin ist dann

$$= \frac{0{,}009761\,A—B \times 100}{\frac{B}{C}},$$

der unkorrigierte Prozentgehalt von m-Xylidin $= 100\,C$ vermindert um den unkorrigierten Prozentgehalt von o- und p-Xylidin.

Bromüberschuß. Wie oben erwähnt, muß man einen Bromüberschuß von nicht weniger als 2 *ccm* und nicht mehr als 4 *ccm* haben. Man bestimmt das zu verwendende Volumen durch einen Versuch und errechnet daraus die prozentische Zusammensetzung. Aus dieser errechnet man die Zahl der Kubikzentimeter Bromid-Bromatlösung, die theoretisch nötig sind, und wiederholt die Analyse, indem man dieses berechnete Volumen + 3 *ccm* Überschuß anwendet. Gewöhnlich wird die zweite Bestimmung den richtigen Überschuß von 2—4 *ccm* haben. Die Werte für die einzelnen Isomeren fallen bis auf $\pm 1\%$ Xylidin genau aus. K. Fresenius.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts organischen Materials benutzen B. E. Christensen, R. Wong und J. F. Facer[1]) folgenden

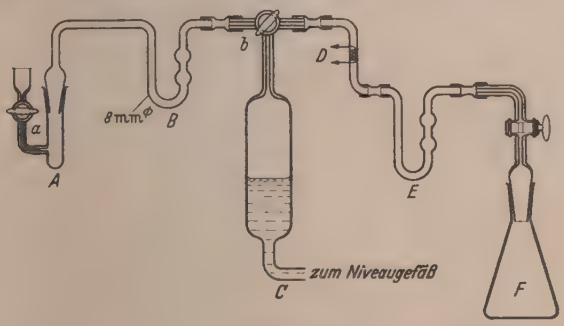


Abb. 13.

Apparat (Abb. 13). Das Reaktionsgefäß A (Inhalt 6 *ccm*) besteht aus einem Normalschliffrohr mit angesetztem Capillarhahn a, an den sich der erste Blasenzähler B, sodann durch einen Capillardreiweghahn b das mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit beschickte Druckregelgefäß C mit Niveaugefäß anschließt. Darauf folgt die Verbrennungsstelle D mit elektrischer Heizung für langsame Verbrennung nach B. E. Christensen und R. Carlton[2]), hierauf der zweite Blasenzähler E und, durch einen Capillarhahn verbunden, der Absorptions-Erlenmeyerkolben F von 250 *ccm* Inhalt, der mit Normalschliffaufsatz versehen ist. Die sonstigen Teile sind mit Gummischlauchstücken verbunden. *Verfahren:* Man beschickt das Reaktionsgefäß A mit 2—5 *mg* der organischen Substanz (die man in

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 364 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 400 (1937).

einem Platinschiffchen abgewogen hat) und genügend kleinkrystallisiertem Kaliumdichromat, läßt kohlendioxydfreie Luft hindurchstreichen, schließt dann Hahn a und öffnet den Dreiweghahn b so, daß der entwickelte Gasstrom in den Gasbehälter C eintreten kann, wobei man ein schwaches Vakuum durch Senken des Niveaugefäßes erzeugt. Man beschickt dann das Kohlendioxydgefäß F (das mit kohlendioxydfreier Luft gefüllt ist) mit 5 *ccm* 0,1 n-Bariumhydroxydlösung, die man mittels einer automatischen Pipette abmißt, macht teilweise luftleer, verbindet dann mit dem anderen Arm des U-Rohres E und gibt dann mittels des Hahnes a 1 *ccm* konz. kohlendioxydfreie Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß. Damit ist die Füllung fertig zur Verbrennung. Mit Hilfe eines elektrisch geheizten Phosphorsäurebades nach B. E. Christensen und Anne E. King[1]) hält man die Temperatur des Reaktionsraumes 20—30 Min. lang zwischen 165 und 185° C; die während dieses Zeitraumes entwickelten Gase gehen durch B, das 1 *ccm* 50%iger Schwefelsäure enthält, nach F. Ist der Verbrennungsvorgang beendet, so kühlt man die Füllung ab und gibt durch a in das Reaktionsgefäß 2 *ccm* Wasser zu, schließt an den Apparat einen Ascaritturm an und läßt so viel kohlendioxydfreie Luft durch den Apparat streichen, daß alles Kohlendioxyd in den Gasbehälter übergetrieben wird. Man bringt die Platinspirale D der Pipette für langsame Verbrennung auf Rotglut und läßt nun die Gase langsam durch das U-Rohr E (das mit 1—2 *ccm* angesäuerter Kaliumpermanganatlösung beschickt ist) in den evakuierten Kolben F übertreten. Der Absorptionskolben F ist direkt durch Hahn a und b mit einer Quelle kohlendioxydfreier Luft verbunden, die man 20 Min. lang (bis zur völligen Absorption des Kohlendioxyds) in der Apparatur sich selbst überließ. Man gibt dann 5 *ccm* Aceton hinzu, um den Endpunkt deutlicher werden zu lassen, und titriert den Bariumhydroxydüberschuß mit 0,05 n-Salzsäure aus einer Mikrobürette bis zum Thymolblau-Endpunkt. Die Menge des entwickelten Kohlendioxyds errechnet man dann unter Berücksichtigung eines Blindversuches. Um ein Eindringen von Luft während der Titration zu verhüten, zieht man eine Gummihaut lose über die Flaschenöffnung und führt die Bürettenspitze durch ein kleines Loch in der Gummihaut. — Die Methode ist einfach, zeitsparend und vielseitiger Anwendung fähig. Sie kann auch zur Analyse stickstoff- und halogenhaltiger organischer Substanzen, sowie physiologischer Flüssigkeiten, Salze und des Alkalivorrates im Blut verwendet werden. K. Fresenius.

Über Verkleisterung und Erkennung von Stärken berichtet W. L. Morgan[2]). Erhitzt man Stärken mit Wasser, so werden die anfangs wolkigen Aufschwemmungen schrittweise durchscheinend in dem Maße, wie die Verkleisterung fortschreitet. Der Verfasser hat eine photoelektrische Methode ausgearbeitet, die diesen Wechsel bei verschiedenen Temperaturen verfolgt, und für jede Stärkeart eigentümliche Schaulinien aufgestellt. Diese Linien zeigen nicht nur die Natur der Stärke an, sondern sie lassen auch noch das Fortschreiten und die Vollendung der Ver-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 194 (1936); vgl. diese Ztschrft. 112, 196 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 313 (1940).

kleisterung erkennen. Man kann durch mathematische Auswertung dieser Schaulinien Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Stärkegemischen ziehen. K. Fresenius.

Für die Oxydation von Schwefel in organischen Verbindungen geben L. T. Hallett und J. W. Kuipers[1]) einen neuen Absorptionsapparat an, der die Möglichkeit bietet, die Verbrennung in etwa 15 Min. zu beenden. Der aus durchsichtigem Quarzglas gefertigte Apparat (Abb. 14) besteht aus Röhren von 8 *mm* Durchmesser bei 1 *mm* Wandstärke. Die Schnecke D besteht aus Pyrexglas, der Pyrexglashahn E ist mit dem Unterteil des Absorptionsgefäßes mittels Gummischlauchs verbunden. Das durch die Schnecke gehende Quarzrohr hat 2 *mm* Durchmesser und 1 *mm* Wandstärke. G und B sind eingeschliffene Pyrexglasstopfen, durch die Wolframdrahtleitungen geführt sind. Der Stopfen G ist an der Schliffverbindung mit einer Nute versehen, so daß unabsorbierte Gase entweichen können. Der Wolframdraht reicht etwa 1 *cm* in den Raum C hinein und an ihn ist ein 4 *cm* langer Platindraht direkt angeschweißt und an diesen ein 3 *cm* langer dünnerer Platindraht. Dieser feine Platindraht gibt auf engem Raum eine sehr hohe Stromdichte, die meistens genügt. Der stärkere Draht verhindert das feine Ende am übermäßigen Schwingen und an der Berührung mit der Wandung. Die Elektrode in F von 3 *cm* Länge besteht ebenfalls aus sehr feinem Platindraht, der direkt an die Wolframleitung angeschweißt ist. Das Ende dieses Platindrahtes ist spitz gefeilt. Diese Elektrode wird nur gebraucht, wenn eine große Menge Schwefeltrioxyd sich augenblicklich bildet; unter solchen Bedingungen und mit nur einem „Elektropräzipitator" kann eine kleine Menge von Schwefeltrioxydnebeln entweichen. Eine elektrisch geheizte Spirale aus Chromnickeldraht befindet sich bei A und wird auf etwa 400° C gehalten, um ein Verdichten von Schwefelsäure an dieser Stelle zu verhüten. Um die Außenseite der Kammer C ist eine Metallfolie von Platin in 2,5 *cm* Höhe gewickelt. Die Kammer F bedarf keiner äußeren Elektrode, weil die Folie bei C genügend nahe ist, um auch für diesen Bereich zu dienen. Ein Umformer von 25000 Volt und ein Umschalter vervollständigen den Apparat. Bei Ausführung einer Bestimmung muß zwischen den Elektroden eine

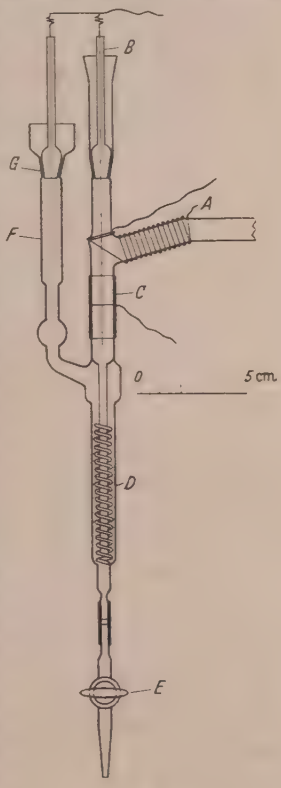


Abb. 14.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12. 357 (1940).

tatsächliche Spannung von 10000—13000 Volt herrschen. — Man befeuchtet die Schnecke D mit etwa 1 *ccm* destilliertem Wasser, das man durch F einbringt, leitet Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 75—100 *ccm* in 5 Min. hindurch, bringt die Elektroden B und G an ihre Stelle und dichtet auch den Stopfen B mit einigen Wassertropfen, stellt dann die Verbindung mit dem Umformer her und schaltet den Strom ein. Auch die Heizung von A wird eingeschaltet und der automatische Verbrennungsofen wird auf Temperatur gebracht. Etwa entstehende Schwefeldioxydnebel werden in C niedergeschlagen; die Gase gehen weiter bis zum Unterteil von D und um die Schnecke nach F, wo etwa übrigbleibende Nebel ebenfalls noch niedergeschlagen werden. Der Gasüberschuß entweicht durch die Nute im Stopfen G. Eine Verbrennung dauert 15 Min. Man stellt die Heizung bei A ab, heizt aber das Verbrennungsrohr noch 5 Min. weiter, damit es von den letzten Schwefeloxyden gereinigt wird und das Ansatzrohr bei A sich abkühlt. Man spült nun den Inhalt des Absorptionsapparates in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben durch den Hahn E. Nachdem man Hahn E geöffnet hat, nimmt man zuerst die Elektrode G heraus und wäscht ihre Spitze sorgfältig ab, indem man das Waschwasser durch den Absorptionsapparat ablaufen läßt, nimmt dann Elektrode B heraus, um sie ebenso abzuwaschen, und wäscht endlich abwechselnd die Kammern F und C, bis man ein Volumen von 30—35 *ccm* gesammelt hat. K. Fresenius.

Über die Mikrobestimmung von Acetylen und Benzoldampf sowie über einige Abänderungen an sonstigen Verfahren berichten F. E. Blacet, A. L. Sellers und W. J. Blaedel[1]). Acetylen in Gasgemischen mit Propylen und Kohlenoxyd bestimmen sie rasch und sicher durch Verwendung eines Kügelchens, das sie durch Zusammenkneten von gepulvertem Quecksilbercyanid mit einigen Tropfen 6 n-Kalilauge zu einer weichen Paste und Schmelzen dieser Paste in einer Platinschlinge zu einer Perle bereiten, die dann in den zu untersuchenden Gasraum gebracht wird. Man hat bei der Erwärmung der Paste darauf zu achten, daß sich das Quecksilbercyanid nicht zersetzt. Das Reagens wirkt auch in 1½ Stunden nicht in meßbarer Menge auf Propylen und Kohlenoxyd ein. Ein einfaches Kügelchen dieses Absorptionsmittels war bei einer Einwirkungsdauer von 20 Min. zur vollständigen Bestimmung völlig ausreichend. Benzoldampf behandelt man zuerst mit rauchender Schwefelsäure und leitet ihn dann über eine Perle von festem Ätznatron, oder man behandelt mit einer ammoniakalischen Nickelcyanidlösung nach L. M. Dennis und Ellen S. Mc Carthy[2]), worauf noch eine Behandlung mit festem Phosphorpentoxyd oder konz. Schwefelsäure zur Entfernung des entstehenden Ammoniaks zu folgen hat, wie F. E. Blacet und G. D. Mac Donald[3]) nachgewiesen haben. Die beiden angegebenen Methoden zeigten gute Übereinstimmung. Abweichungen zwischen 0,01 und 0,22% sind mit Rücksicht auf die Art der untersuchten Probe erklärlich.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 356 (1940). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 233 (1908). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 334 (1934).

Die Vorrichtung zur Verbrennung des Gases war folgende: Wie Abb. 15 zeigt, ist der Halter A aus leicht schmelzbarem Glas eine 2,5 *mm* dicke Capillare von 1 *mm* Durchmesser, in deren unteres Ende ein genügend langer dünner Platindraht so eingeschmolzen wird, daß die Schleife BD am Ende noch ein Stück herausragt, der übrige Teil aber, bis auf ein freibleibendes Stückchen von E an aufwärts, in die Capillare eingeschmolzen wird. Füllt man dann den langen Schenkel der Capillare für den Stromanschluß mit Quecksilber, so bietet das herausragende Ende des Platindrahtes einen guten Kontakt. Das andere Drahtende wird außerhalb der Capillareinschmelzstelle umgebogen, an der Capillare bis D herabgeführt und dort mit einer Glasperle durch Anschmelzen befestigt; der Abstand von B bis D beträgt etwa 15 *mm*. An der Krümmung bei B wird nun durch vorsichtiges Feilen und Schleifen auf einem feinkörnigen Wetzstein der Draht an einer Stelle bis auf $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines ursprünglichen Durchmessers abgetragen, so daß sein Querschnitt dort auf $^1/_{20}$ des ursprünglichen Wertes verkleinert wird. Dabei gibt die Befestigung bei D dem Draht den nötigen Halt und macht diese Querschnittsverringerung erst möglich. Dadurch ist an der dünnen Stelle der heiße Fleck, während die Temperatur des übrigen Drahtes niedrig ist, so daß dort die Gefahr einer Oxydation des Quecksilbers gering oder völlig ausgeschlossen ist. Die Befestigung des Drahtes liegt auch sehr tief, so daß das Drahtende jederzeit unter der Quecksilberschicht im Glasbehälter C bleibt und etwaige kleine Luftblasen, die sich bei D fangen, nicht in das zu verbrennende Gasgemisch gelangen. — Ein Reagens für Wasserstoff wird jetzt durch Schmelzen eines Ätznatronkügelchens an einer Platindrahtschlinge und Eintauchen der noch geschmolzenen Perle in gepulvertes Kupferoxyd hergestellt, wodurch sie möglichst viel Kupferoxyd aufnimmt und noch beim Abkühlen eine glatte äußere Oberfläche bekommt. Dieses Reagens ist leichter herzustellen als irgend eines der früher angewendeten und li fert befriedigende Ergebnisse.

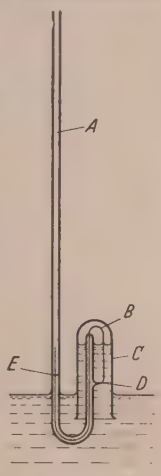


Abb. 15.

K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. W. Dehio. K. Fresenius.

Literatur. W. Ziegelmayer, Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. Vierte, verbesserte und erweiterte Auflage. XVIII, 370 Seiten mit 19 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis geb. RM. 12.00.

Die erste Auflage dieses heute im Kriege besonders wichtigen Buches ist im Jahre 1936 erschienen, die zweite Auflage ist ihr ein Jahr später

gefolgt, die dritte im Jahre 1939. Das Buch will eine Darstellung der nahrungswirtschaftlichen und ernährungswissenschaftlichen Aufgaben unserer Zeit mit einem Ausblick auf die Großraumwirtschaft geben und bringt im allgemeinen Teil Ausführungen über die Volksernährung in der Kriegsernährungswirtschaft und Großraumwirtschaft, wobei die Absicht des Buches, neue Verwertungsmöglichkeiten für bisher unverwertete Stoffe zu suchen oder zu fördern, besonderes Interesse verdient. Daraus ergeben sich die im Anschluß daran besprochenen allgemeinen Aufgaben der Chemie und der Industrie im Kampf um die Nahrungsfreiheit und den Export. Hingewiesen wird dabei auf die Stellung Deutschlands als Apotheke der Welt und als Veredelungsland. Im speziellen Teil werden behandelt die Rohstoffe Eiweiß und Fett, pflanzliche Rohstoffprobleme und Grenzgebiete. Im letzteren Abschnitt finden sich unter anderem Ausführungen über die Kälte im Dienst der Erhaltung großer Lebensmittelwerte, über die Sicherung der Volksernährung durch Erhaltung reicher pflanzlicher und tierischer Vitaminquellen über die frischkostarme Jahreszeit hinweg, über Vorratsschutz und Volksernährung und über die Bedeutung der Abfälle für die Leistungssteigerung in der Tierernährung. Das Schlußwort der ersten Auflage des Buches, das auch in allen folgenden Auflagen unverändert geblieben ist, verdient hier wenigstens mit seinen ersten Sätzen wiedergegeben zu werden:

„Unsere Ausführungen dienten nicht irgendwelchen Interessen der im Buche genannten Industrien oder denen bestimmter landwirtschaftlicher Zweige. Sie gingen auch nicht von künstlichen Theorien aus, sondern kamen aus der Praxis und sollen unserem Volke dienen.

Ihr oberster Leitgedanke ist die Freiheit der Nation, die Wehrfreiheit und Wirtschaftsfreiheit in gleicher Weise verlangt.

Nur dann kann unsere Wehrmacht Schutz des deutschen Lebensraumes und Lebensrechts nach außen hin garantieren, wenn die Wirtschaft und Landwirtschaft die eiserne Ration an Nahrung für Mensch und Tier und die gewerblichen Rohstoffe im Rücken der Wehrmacht sichern. So steht also auch die Ordnung in der Landwirtschaft, in der gewerblichen Wirtschaft und im Außenhandel im Dienste der Wehrfreiheit unseres Volkes."

Jeder Lebensmittelchemiker sollte das Buch lesen.

W. Diemair, Die Haltbarmachung von Lebensmitteln. VIII, 547 Seiten mit 137 Abbildungen und 86 Tabellen. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1941. Preis geb. RM. 37.50.

Eines der wichtigsten Gebiete der Vorratspflege wird in dem vorliegenden Buch behandelt, das einer Anregung von B. Bleyer seine Entstehung verdankt, der ihm auch ein Geleitwort mit auf den Weg gegeben hat.

Nach den einleitenden Kapiteln, in denen der Begriff und die geschichtliche Entwicklung der Haltbarmachung, die wirtschaftliche und ernährungswirtschaftliche Bedeutung der Haltbarmachung sowie die allgemeine Zusammensetzung der Lebensmittel und deren Nährwert besprochen werden, folgen Ausführungen über die Veränderungen an Lebensmitteln während der Aufbewahrung. Der Hauptteil des Buches bringt eine ein-

gehende Besprechung der verschiedenen Haltbarmachungsverfahren und ihrer Anwendung auf tierische und pflanzliche Lebensmittel. Die Einteilung der Haltbarmachungsverfahren in physikalische und chemische sowie solche Verfahren, die auf der Anwendung von Lichtstrahlen, Verpackungs- und Umhüllungsstoffen beruhen, ergibt sich ganz zwanglos. Beim Lesen dieser Kapitel erkennt man, welche verschiedenartigen Wege zu demselben Ziele, der Erhaltung der Lebensmittel, führen. Wer sich über die Grundlagen der neuzeitlichen Haltbarmachung tierischer und pflanzlicher Lebensmittel unterrichten will — und jeder Lebensmittelchemiker muß sich mit diesen Fragen beschäftigen — wird in dem Diemairschen Buch Rat und Belehrung finden. R. Fresenius.

Untersuchungen aus dem Gärungsgewerbe. E. Schild und O. Geiger[1]) geben eine rasch auszuführende Methode zur Bestimmung der Endvergärung an, die sich in 6 Stdn. ausführen läßt. Dazu stellt man 150 *ccm* einer auf 10% Extraktgehalt verdünnten Würze mit 15 *g* abgepreßter Bierhefe und 0,5 *g* Bierspänen in einer 1 *l*-Flasche an, verschließt diese mit einem Stopfen, in den ein etwa 50 *cm* langes Glasrohr von 10—15 *mm* lichter Weite mündet. Man schüttelt die Mischung in einem Schüttelapparat 6 Stdn. lang, filtriert und pyknometriert. Diese Arbeitsweise soll etwas höhere Werte geben als die üblichen Methoden.

Die jodometrische Bestimmung des Caramelisationsgrades der Maische führt K. Ssotonin[2]) in der Weise durch, daß er zu 10 *ccm* der Maische 15 *ccm* einer 0,02 n-Jodlösung hinzugibt, diese 30 Min. einwirken läßt und dann, nach Verdünnung mit Wasser, das überschüssige Jod mit einer 0,02 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke titriert.

Zum Nachweis von Aceton in kleinen Mengen Alkohol bei Gegenwart von Aldehyden verfährt man nach J. G. Megaloikonomos[3]) am besten in nachfolgender Weise: Zu 50 *ccm* des zu prüfenden Alkohols setzt man 15 *ccm* des Reagenses nach B. Tollens hinzu (dieses muß im Überschuß vorhanden sein), läßt es ½ Stde. einwirken und destilliert dann vorsichtig das ursprüngliche Volumen ab. Das Destillat säuert man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert es nochmals mit Hilfe einer Denigèsschen Säule. Etwa 10% des neuen Destillates versetzt man dann mit 4 Tropfen einer frisch bereiteten 5%igen Nitroprussidnatriumlösung, 4 Tropfen Lauge von 36° Bé und 10 Tropfen Eisessig. Die bei Gegenwart von Aceton auftretende Rotfärbung muß mindestens 10 Sek. bestehen bleiben. Bei unvollkommen rektifiziertem Alkohol tritt auf Zusatz von Eisessig nur eine Rosafärbung auf, die nach 5—10 Sek. verschwindet.

Zur Analyse von Gärgasen haben N. D. Ierussalimski und M. N. Bechterewa[4]) einen besonderen Apparat konstruiert, bei dem die Gesamtmenge der Gase in einem Gasometer gemessen wird. Die zur Analyse dienenden Gasproben sammeln sich in einem besonderen Gas-

[1]) Chem. Ztg. **61**, 1002 (1937). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, Nr. 2, 37 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2443 (1937). — [3]) Praktika (griech.) **12**, 226 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2266 (1938). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1450 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2443 (1937).

empfänger an, der mit dem Gärbehälter in direkter Verbindung steht und sich nach jeder Entnahme von neuem mit der Gärflüssigkeit füllt.

Zur Bestimmung der Stärke im Korn hat R. Goldfarb[1]) eine Methode ausgearbeitet, die auf der Dichtebestimmung beruht, doch lehnt M. Ssobornow[2]) alle Methoden, die auf der Bestimmung der Dichte beruhen, als zu unzuverlässig ab.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker in Maischen mit Hilfe von Photoelementen hat A. Jegorow[3]) Versuche angestellt. Er versetzt Fehlingsche Lösung mit der Maische, erwärmt und filtriert. In dem Filtrat bestimmt er photometrisch den Adsorptionskoeffizienten und berechnet daraus die gebildete Menge Kupferoxydul, aus der er dann den Zuckergehalt ermittelt. Die so erhaltenen Resultate unterscheiden sich um höchstens 2% von den nach dem Kjeldahl-Bertrand-Verfahren erhaltenen.

Zur Verkürzung der Dauer der Malzanalyse nach J. Effront stellt S. Schumskaja[4]) zuerst einen Malzauszug her. Dazu rührt man 6 *g* des gemahlenen Malzes 15 Min. lang bei 60° mit 100 *ccm* Wasser, filtriert sofort und verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen. Von diesem Malzauszug setzt man 7,5 *ccm* zu 100 *ccm* 2%iger Stärkelösung und verzuckert 30 Min. bei 65°. Weiterhin verfährt man dann nach Effront.

M. Weißmann[5]) bestimmt die diastatische Kraft des Malzes titrimetrisch mittels alkalischer Kaliumferricyanid- und Thiosulfatlösung, während N. Altman und G. Nessterenko[6]) sie gleichfalls mit Stärke- und Jodlösung in bekannter Weise ausführen.

Eine chemische und eine polarimetrische Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes hat W. Jerschow[7]) ausgearbeitet. Zuerst löst man heiß 5—7 *g* lösliche Stärke in 75—125 *ccm* Wasser und gibt zu der 55—60° warmen Lösung genau 1 *g* des Malzes hinzu. Dann läßt man 30 Min. bei 60° stehen und kühlt darauf auf 20° ab. Zur chemischen Bestimmung füllt man die Mischung auf 1 *l* auf und gibt zu 250 *ccm* dieser so erhaltenen Lösung 5 *ccm* 10%ige Lauge hinzu. Dann filtriert man 80—100 *ccm* ab. 10 *ccm* Fehlingsche Lösung kocht man genau 2 Min. mit 18—20 *ccm* der verzuckerten Malzlösung, setzt $^1/_4$ Min. vor Beendigung des Kochens 4 Tropfen 1%ige Methylenblaulösung hinzu und titriert mit der verzuckerten Lösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Zur polarimetrischen Bestimmung füllt man die verzuckerte Lösung auf 250 *ccm* auf, versetzt 25 *ccm* davon mit 5 *ccm* 10%iger Lauge und füllt mit Alkohol auf 100 *ccm* auf. Nach dem Filtrieren polarisiert man im 100 *mm*-Rohr.

[1]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, Nr. 8, 34 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 202 (1938). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 3, 29 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3333 (1938). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 9, 38 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4261 (1939). — [4]) Branntwein-Ind. (russ). **15**, Nr. 2, 19 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 439 (1938). — [5]) Brennerei-Ztg. **55**, 178 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1879 (1939). — [6]) Branntwein-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 18 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 440 (1938). — [7]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 8, 36 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3828 (1937).

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl gibt B. Drews[1]) eine ausführliche Darstellung der Quecksilber-Selen-Methode. Er hat gefunden, daß die reine Selenmethode nach F. M. Wieninger[2]) mit der erstgenannten Methode bei den in Frage kommenden Stoffen gut übereinstimmende Werte gab.

E. Hackländer und W. Zeidler[3]) konnten bei Stickstoffbestimmungen in Preßhefe feststellen, daß sowohl bei der Methode nach Kjeldahl als auch bei der nach F. M. Wieninger in jedem Falle mindest ½ Stde. mit großer Flamme nacherhitzt werden muß.

W. Dehio.

Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Luft mit Hilfe von Kupfer und Diäthylamin in 2-Methoxyäthanol führt F. F. Morehead[4]) wie folgt aus. Er hat festgestellt, daß das 2-Methoxyäthanol als Reaktionsmedium

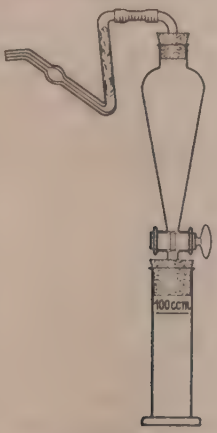


Abb. 16.

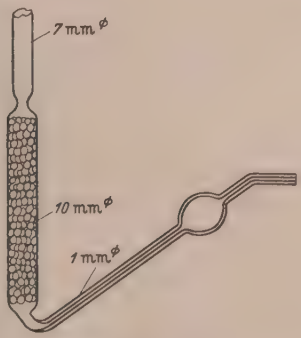


Abb. 17.

zur Schwefelkohlenstoffbestimmung mittels der Kupferdiäthyldithiocarbamat-Reaktion vorzüglich geeignet ist; die in diesem Mittel auftretende Färbung ist nicht nur lebhafter als die in Äthanol erzeugte, sondern sie ist auch 24, sogar 48 Stdn. haltbar; auch braucht man dazu nur verhältnismäßig kleine Muster (100—1000 *ccm*). Die Herstellung des dazu verwendeten Apparates (Abb. 16 und 17) ist in der Originalarbeit ausführlich beschrieben. — *Reagenzien:* Das 2-Methoxyäthanol muß, wenn es nicht farblos ist, in Glasapparaten umdestilliert werden. Diäthylamin in 1%iger Lösung in 2-Methoxyäthanol soll bei 55—56° C destillieren. Kupferacetat 0,1 Gewichtsprozent in 2-Methoxymethanol. Kupfersulfat, 5 Gewichtsprozent in Wasser gelöst, um Schwefelwasserstoff im Reinigungsgang zu entfernen; man kann es durch Bleiacetatpapier ersetzen. Chemisch reine konz. Schwefelsäure, im Reinigungsgang zu verwenden. *Versuchsverfahren:*

[1]) Ztschrft. Spiritusind. **60**, 175 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3094 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 363 (1938). — [3]) Brennerei-Ztg. **55**, 5 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2639 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 373 (1940).

Anwesender Schwefelwasserstoff wird durch Absorption in 5%iger Kupfersulfatlösung oder durch Überleiten über Bleiacetatpapier entfernt, da Kupfersulfid sonst durch das Kupferdiäthylaminreagens niedergeschlagen würde. Man trocknet dann den Gasstrom durch Schwefelsäure oder ein anderes passendes Trockenmittel; ist kein Schwefelwasserstoff anwesend, so kann man oft den ganzen Reinigungsgang weglassen. Das Reagensrohr soll 1 *ccm* Diäthylaminreagens sowie 2 Tropfen der 0,1%igen Kupferacetatlösung enthalten. — Um eine Bestimmung auszuführen, saugt man ein bestimmtes, gemessenes Volumen der zu untersuchenden Luft durch den Apparat und dann noch 100 *ccm* schwefelkohlenstoffreier Luft nach, wenn der Reinigungsapparat benutzt worden ist, um den letzteren frei von Schwefelkohlenstoff zu spülen. Man spült dann die Reaktionsmischung in einen 2 *ccm*-Meßkolben und füllt mit 2-Methoxyäthanol auf. Gleichzeitig stellt man einen entsprechenden Vergleichsversuch, der 5—20 γ Schwefelkohlenstoff enthält, mit den gleichen Reagenzien her und vergleicht dann beide im Colorimeter. — Die Reaktion tritt augenblicklich ein, wenn nach Vorschrift verfahren wird; die Übereinstimmung mit der Xanthatmethode ist sehr gut. **K. Fresenius.**

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. W. Herzog.

Kautschuk. Einen Gang zur Charakterisierung von organischen Vulkanisationsbeschleunigern gibt J. G. Robinson[1]) an. In diesem Untersuchungsgang, dessen Einzelheiten in der Arbeit genau beschrieben werden, wird häufig der Nachweis durch die Charakterisierung von Spaltungsprodukten geführt. Die quantitative Bestimmung von Dibenzthiazyldisulfid wird durch dessen Erwärmen mit Natriumsulfidlösung und nachfolgende Titration des gebildeten Mercaptobenzthiazols mit 0,25 n-Lauge und Bromphenolblau als Indikator ausgeführt.

Zur qualitativen Schnellbestimmung des fraglichen Beschleunigers hat Je. P. Slepuschkina[2]) eine Methode angegeben, bei der es sich aber hauptsächlich um Reaktionen von Diphenylguanidin, Captax und Thiuram handelt. Die Methode beruht auf den verschiedenen Färbungen, die die Beschleuniger bei Behandlung mit einer Lösung von Kobaltoleat in Benzol zeigen. Man schüttelt 2—3 *g* des Beschleunigers 2—3 Min. mit 10—15 *ccm* Benzol, filtriert und versetzt das Filtrat tropfenweise mit der Lösung von Kobaltoleat in Benzol. Diphenylguanidin gibt dabei eine violette, Captax eine smaragdgrüne Färbung, während bei Thiuram erst nach längerer Zeit eine Färbung auftritt. Da in technischen Präparaten die Färbungen oft durch Harze verdeckt werden, so kocht man in solchen Fällen 5 *g* der Substanz 5—7 Min. mit 15—20 *ccm* Wasser, filtriert, läßt abkühlen und setzt darauf 0,5 *ccm* der

[1]) Trans. Inst. Rubber Ind. **14**, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1461 (1939). — [2]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 3, S. 48; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2601 (1937).

Kobaltoleatlösung zu. Man schüttelt gut um und läßt die Schichten sich trennen; es bildet sich dann an der Berührungsstelle ein farbiger Ring, der bei Diphenylguanidin violett, bei Captax smaragdgrün und bei Thiuram dunkelolivgrün gefärbt ist. Sind auch nur geringe Mengen Thiuram zugegen, so überwiegt die Thiuramfarbe. Die Untersuchung kann man auch in der Weise ausführen, daß man das Filtrat des wäßrigen Auszuges erst mit 1—1,5 *ccm* Benzol ausschüttelt und nach dem Absetzen zur Benzolschicht so lange tropfenweise die Kobaltoleatlösung hinzusetzt, bis eine Färbung auftritt; dann schüttelt man nochmals durch. Sind sowohl Diphenylguanidin als auch Thiuram zugegen, so tritt zuerst eine violette Färbung auf, die nach dem Schütteln grün wird. Das Filtrat des wäßrigen Auszuges gibt auch mit 1%iger Pikrinsäurelösung bei Gegenwart von Diphenylguanidin einen gelben käsigen Niederschlag. Liegen Gemische vor, so kocht man 3 *g* Substanz 5—7 Min. mit 15—20 *ccm* 0,5 n-Salzsäure, filtriert und prüft das erkaltete Filtrat mit 1%iger Pikrinsäurelösung; mit dieser reagieren in diesem Falle sowohl Captax als auch Thiuram.

Zum Nachweis der Beschleuniger verwendet man Natriumhypochlorit und Phenol. Das kalte wäßrige Filtrat des Auszuges gibt nach Zugabe von 1 *ccm* Natriumhypochloritlösung und 2 *ccm* Phenol innerhalb von 3—5 Min. eine Blaufärbung. Die Empfindlichkeit der Reaktion soll 0,004 *mg* betragen; sie beruht auf der Bildung von Anilin beim Kochen der Beschleuniger. Um die Beschleuniger in Kautschukmischungen nachzuweisen, kocht man 5—7 *g* der Substanz mit 10—15 *ccm* 0,5 n-Salzsäure, neutralisiert den Auszug mit Lauge gegen Methylorange und prüft ihn dann weiter mit Natriumhypochlorit und Phenol.

Es werden auch noch einige Reaktionen von Captax mit Silbernitrat beschrieben. Schüttelt man 0,5 *g* des Beschleunigers mit 15—20 *ccm* 10%igen Ammoniaks, filtriert und gibt zum Filtrat eine 2%ige Silbernitratlösung tropfenweise hinzu, so entsteht bei Gegenwart von Captax ein Niederschlag. Mit Gummimischungen führt man die Reaktion in der Weise aus, daß man 10—15 *g* der feingeschnittenen Substanz zuerst mit Aceton extrahiert, den Acetonauszug zur Trockne bringt und den Trockenrückstand mit 25%igem Ammoniak schwach erwärmt. Aus der erkalteten Lösung scheidet man die Harze durch Zusatz von 5 *g* Kochsalz ab, filtriert und versetzt das Filtrat mit Silbernitratlösung.

Zur Schnellbestimmung von freiem Schwefel in gummierten Geweben der Autoreifen haben A. M. Uschakow und Je. P. Slepuschkina[1]) die Methode von R. Thal[2]) in der Weise verbessert, daß sie die Probe nicht 3 Min., sondern 30—40 Min. mit Nitrobenzol kochen. Sie haben auf diese Weise bei Autoreifen eine Genauigkeit von 0,02% erreicht und halten diese Probe für Betriebslaboratorien für sehr geeignet, da die Ausführung nur 2 Stdn. dauert.

Ein Verfahren zur Untersuchung der Schnittfestigkeit von Reifenlaufflächen, das sich mehr der Praxis anlehnt, gibt T. G. Levi[3])

[1]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1938, Nr. 2, S. 56; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1497 (1938). — [2]) Chem. Ztg. **22**, 867 (1898). — [3]) Proc. Rubber Technol. Conf. 1938, S. 849; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2978 (1939).

bekannt. Neben einer Standardmischung wird die zu untersuchende Probe auf eine Stahlscheibe gespannt. Das Ganze rotiert gegen eine anpreßbare Stahlrolle, an der Stahlklingen angebracht sind. Nach dem Versuche schleift man die angegriffene Oberfläche ab. Das Verhältnis der bei der Probe und der Standardmischung zerstörten Schichtdicke dient als Maß für die Schnittfestigkeit.

Eine vereinfachte Methode zur Erlangung gleichmäßiger und gut reproduzierbarer physikalischer Kennzeichen von Latexmischungen gibt J. W. Mac Kay[1]). Die Kontrolle der Temperatur und der Feuchtigkeit bei der Herstellung der Filme bis zur endlichen Entwicklung der Teststreifen ist dabei von besonderer Wichtigkeit, um gleichmäßige Resultate zu erhalten. W. Dehio.

Ätherische Öle. In einer größeren Arbeit über die Analyse der natürlichen Parfüme, d. h. der konkreten Essenzen, der Enfleuragen und der absoluten Öle, beschreiben Y. R. Naves, S. Sabetay und L. Palfray[2]) die verschiedenen analytischen Operationen zur Untersuchung der gewonnenen Produkte. Sie weisen dabei auf die Geruchsprüfung hin und besprechen die verschiedenen Methoden der Destillation, die für die Analyse dieser Produkte in Frage kommen. Die Methode der Wasserdampfdestillation nach H. Walbaum und A. Rosenthal[3]) liefert insofern keine reinen Endprodukte, als bei ihr keine Trennung der ätherischen Öle von Wachs stattfindet. Eine andere Art der Destillation hat Y. R. Naves[4]) bekanntgegeben und dazu auch einen besonderen Apparat konstruiert; dabei wird überhitzter Wasserdampf angewendet und die Destillation unter vermindertem Druck ausgeführt. Dafür genügen in den meisten Fällen 30—50 Min., wonach ein praktisch geruchloser Rückstand zurückbleibt. Das Destillat sättigt man mit Kochsalz und extrahiert es mit Pentan, Äther oder einem Gemisch beider, dann trocknet man über wasserfreiem Natriumsulfat und engt ohne Anwendung von Hitze ein. Bei sehr leicht flüchtigen Stoffen zieht man das mit Kochsalz gesättigte Destillat nach dem Abkühlen mit Äthylchlorid oder Methyläthyläther aus und verdunstet das getrocknete Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur. Die Analyse der auf diese Weise gewonnenen Stoffe erfolgt nach den üblichen Methoden, wobei folgende Punkte besonders zu berücksichtigen sind: 1. Geruchsprobe. 2. Dichte. 3. Oberflächenspannung. 4. Brechungsindex, optische Drehung und ihre Dispersionskoeffizienten. 5. Absorptionsspektren (ultraviolett, infrarot), Raman- und Fluorescenzspektren. Außer diesen physikalischen Konstanten kommen dann noch die chemischen in Frage, die durch folgende Bestimmungen zu ermitteln sind: 1. Bestimmung des Stickstoffs und Schwefels. 2. Säure- und Esterzahl, Bestimmung der Methyl- und Carbonylgruppe. 3. Bestimmung der Alkohole und 4. Bestimmung der Phenole. Alle diese Kennzahlen liegen bei den durch Ausziehen mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen konkreten Ölen und deren flüch-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 57 (1938). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **19**, 201, 227 (1937). — [3]) Schimmels Berichte, Jubiläumsausgabe 1929, S. 187. — [4]) Documentat. Scient. **5**, 303 (1936).

tigen Fraktionen innerhalb enger Grenzen, während bei Enfleuragen die Unterschiede schon größer sind. Durch Säuren bewirkte Veränderungen lassen sich durch Bestimmung der Säure- und Esterzahl der wäßrigen Schicht des Destillates nach der Extraktion bestimmen, denn gut aufbewahrte Produkte geben nur eine geringe Säurezahl, während die Esterzahl praktisch gleich Null ist. Durch Geruchsprüfung kann man schon vorhandene Ranzigkeit feststellen oder die Proben nach H. Kreis[1]) oder J. Stamm[2]) (mit Diphenylcarbazid) oder nach W. L. Davies[3]) (mit Methylenblau) anwenden. Verfälschungen mit billigen Erzeugnissen lassen sich meist durch den Geruch erkennen, dagegen bereitet der kunstgerechte Zusatz synthetischer Verbindungen größere Schwierigkeiten. Der Arbeit ist eine längere Tabelle der analytischen Daten unverfälschter natürlicher Parfüme beigefügt.

Zur Untersuchung konkreter und absoluter Öle hat S. Sabetay[4]) ein neues Destillationsverfahren ausgearbeitet. Sabetay destilliert die Öle in dem von Y. R. Naves (a. a. O.) konstruierten Apparat bei 8—15 *mm* Druck und einer Temperatur von 95—100° mit überhitztem Wasserdampf unter Zugabe von Äthylenglykol. In einen Destillationskolben von 50–75 *ccm* Fassungsvermögen, der mit Capillarrohr und Thermometer versehen ist, gibt man 1—10 *g* des zu untersuchenden Öles und 20 *ccm* Äthylenglykol. Nach Einstellung des Vakuums erhitzt man in einem Öl- oder Metallbad von 125—145°. Nach Beendigung der Destillation gibt man nochmals 20 *ccm* Äthylenglykol in den Kolben und destilliert nochmals in eine neue Vorlage. Dann versetzt man das erste Destillat mit 100 *ccm* Wasser und das zweite mit 50 *ccm*. Scheidet sich im zweiten kein Öl mehr ab, so wird es nicht weiter behandelt, während man das erste Destillat mit Kochsalz sättigt und dreimal mit je 20 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen Pentan und Äther ausschüttelt. Die vereinigten Lösungen trocknet man über wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum bei 15—20 *mm*. Da hierbei auch Phthalsäurediäthylester übergeht, so läßt er sich in den Destillaten leicht nachweisen.

Eine Methode zur Mikro-Identifizierung ätherischer Öle beschreibt L. W. Greene[5]). Die Methode beruht auf der Herstellung charakteristisch krystallisierender Reaktionsprodukte in einem Tropfen des Öles und deren mikroskopischer Prüfung in polarisiertem und gewöhnlichem Licht. Da keine Einzelheiten über die bis jetzt untersuchten Öle gegeben werden, muß man abwarten, ob die Methode Erfolg verspricht, was bei der komplizierten Zusammensetzung der Öle fraglich erscheint oder nur für einige wenige charakteristische Bestandteile zutreffen dürfte.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Methylalkohol in Parfümerieprodukten hat P. Honig[6]) eine Arbeitsweise bekanntgegeben. Man bringt das zu untersuchende Produkt durch Zusatz von 20%iger

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **74**, 78 (1928). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 314 (1933). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **47**, 185 T (1928); vgl. diese Ztschrft. **92**, 315 (1933). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **21**, 173 (1939). — [5]) Chemist Analyst **28**, 28 (1939); durch Schimmels Berichte 1940, S. 65. — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 770 (1938).

Kochsalzlösung auf einen Alkoholgehalt von 20%, schüttelt die Riechstoffe mit Petroläther aus und säuert die wäßrige Lösung mit 25%iger Schwefelsäure an. Dann destilliert man mit strömendem Dampf von 80°, fängt die ersten Anteile auf und prüft sie auf Methylalkohol nach dem niederländischen Arzneibuch oder nach G. Denigès[1]). Die Reaktion auf Methylalkohol bleibt aber aus, wenn die Parfüms Cumarin, Moschus und Heliotropin enthalten, während bei Mischungen von Geranium-, Nelken- und besonders Palmarosaöl mit Alkohol nach einiger Zeit Methylalkohol nachzuweisen ist. Auch beim Destillieren reiner ätherischer Öle kann eine Bildung von Methylalkohol auftreten, ebenso findet in Parfümeriewaren mit 3% ätherischen Ölen bei längerer Lagerung eine Bildung von Methylalkohol statt, die sogar bei Lagerung am Licht bis zu 0,1% Methylalkohol, berechnet auf 100%igen Alkohol, betragen kann. Daher ist nach Honig ein derartiger Gehalt noch nicht als Verfälschung anzusehen. Zum Nachweis von Aceton gibt man 2 *ccm* des ersten Destillates zu einem Gemisch von 6 *ccm* gesättigter Bariumhydroxydlösung und 6 Tropfen 6%iger Quecksilberchloridlösung. Man läßt ¼ Stde. stehen, filtriert dann durch ein gutes Filter und versetzt das klare Filtrat mit frischem Ammoniumsulfid; die Bildung eines schwarzen Niederschlages zeigt Aceton an. Die Reaktion ist noch bei 0,6% Aceton positiv.

Zur Mikrobestimmung von Menthol, Menthon und Estermenthol sowie des ätherischen Öles von Mentha haben H. Ullrich und M. Schneider[2]) eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht. Zur Bestimmung des ätherischen Öles in der Pflanze oder deren Teilen benutzen sie den Apparat nach J. F. Clevenger[3]), bei dem sie aber an der Makrobürette noch eine Mikrobürette mit einer Teilung in 0,001 *ccm* anbrachten. Die Destillationen wurden im Paraffinbad bei 130—140° mit 1—2 *g* Droge ausgeführt, und die Dauer der Destillation betrug 45—60 Min. Die so erhaltenen Werte zeigen nach der angegebenen Tabelle eine gute Übereinstimmung.

Die Mikrobestimmung des Menthols und Menthons wurde nach der Hydroxylaminmethode von C. T. Bennett und M. S. Salamon[4]) und dem Titrationsverfahren nach P. B. Rehberg[5]) unter Benutzung einer alkoholischen 0,1 n-Kalilauge mit gutem Erfolg durchgeführt. Auch die Bestimmung des Menthols durch Oxydation mit Chromschwefelsäure nach E. Beckmann[6]) gab befriedigende Resultate, während der Versuch, beide Substanzen im Öl durch ihre Redox-Potentiale zu bestimmen, keinen Erfolg hatte. Die Bestimmung des Estermenthols wurde nach der Vorschrift des DAB VI auf mikroanalytischem Wege ausgeführt, wobei die Verseifung in einem 25 *ccm*-Kölbchen mit eingeschliffenem Luftkühlrohr auf dem Wasserbad vorgenommen wurde. Man kann demnach in einer kleinen Ausgangsmenge, die man in drei Teile teilt, sowohl das Menthon

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 645 (1911). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **245**, 181 (1937). — [3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **17**, 345 (1928). — [4]) Analyst **52**, 693 (1927); vgl. diese Ztschrft. **80**, 236 (1930). — [5]) Biochem. Journ. **19**, 270 (1925); vgl. diese Ztschrft. **74**, 201 (1928). — [6]) Ann. der Chem. **250**, 322 (1888).

als auch das Menthol und das Estermenthol bequem und schnell bestimmen.

Bei der Untersuchung von Lavendelölen hat Fr. Atkins[1]) die von J. Ripert[2]) vorgeschlagene Prüfung des Brechungsvermögens des Öles und seiner Fraktionen ausgeführt, wobei er ebenfalls feststellen konnte, daß der Brechungsindex der Fraktionen gegenüber demjenigen des Öles bei reinen Ölen zu- und bei verfälschten abnimmt.

In einer Arbeit zur Bestimmung des Citronellals hat L. Leduc[3]) vergleichende Tabellen zwischen den nach der Methode von R. C. Stillman und R. M. Reed[4]) und den nach P. A. Rowaan und D. R. Koolhaas[5]) erhaltenen Werten veröffentlicht. Danach erhält man bei Citronellöl nach der ersteren genauere und gleichmäßigere Werte.

Eine Tabelle geeigneter Indikatoren zur Messung des p_H-Wertes von Cremes und der Haut bringt E. Mahler[6]). Es eignen sich dazu nur Indikatoren mit engen p_H-Grenzen. W. Dehio.

Leder, Gerberei. Einen Überblick über die Methoden zur Bestimmung des Auswaschbaren im Leder und einen Vorschlag für eine neue Methode gibt A. Colin-Russ[7]). Die bisherigen Methoden geben entweder zu hohe oder zu niedrige Werte, je nachdem bei welcher Temperatur die Bestimmungen durchgeführt werden. Der Verfasser schlägt eine andere Methode vor, und zwar wird hierbei eine Probe von etwa $15 \times 1{,}2$ *cm* gewogen. Diese Probe wird nunmehr mit einem Fettlösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, in einem Zylinder mit genau 45 oder 50 *ccm* destilliertem Wasser übergossen und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird die Lösung vom Leder abgegossen und das Auswaschbare in dem Weichwasser nach der üblichen Methode bestimmt. Das feuchte Leder wird nochmals 24 Stdn. in der gleichen Weise behandelt. Danach kann man das freie Wasser und das Auswaschbare berechnen.

Der Verfasser hat in einer weiteren Arbeit[8]) zu diesem Zweck Formeln abgeleitet, mit deren Hilfe das freie Wasser und das Auswaschbare wie folgt berechnet werden können:

Das Auswaschbare in Prozenten vom Leder ist gleich $100 \frac{E_1^2}{M} (E_1\text{-}E_2)$,

wobei M das Gewicht des Leders, E_1 das Auswaschbare in Grammen nach 24 Stdn., E_2 das Auswaschbare in Grammen nach 2×24 Stdn. bedeutet.

Ferner beschreibt A. Colin-Russ[9]) ausführlich eine neue Schnellbestimmungsmethode von Leder. Es wird von ihm dazu eine genaue Abbildung des verwendeten Apparates gegeben. Das Hauptmerkmal der

---

[1]) Perfum. essent. Oil Rec. **29**, 85 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 787 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 66 (1939/40). — [3]) Recherches **1**, 132 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2263 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 50 (1934). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 160 (1937). — [6]) Parfum. Mod. **31**, 349 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1238 (1938). — [7]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 216 (1938). — [8]) Journ. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 299 (1938). — [9]) Journ. Soc Leather Trades Chemists **22**, 555 (1938).

Methode ist, daß die ganze Durchführung der Bestimmung nur 6 Stdn. dauert.

Eine Bestimmungsmethode von Formaldehyd in mit Formaldehyd gegerbtem Leder teilen J. H. Highberger und C. E. Retzsch[1]) mit. Sie geben eine genaue Ausführungsvorschrift mit Abbildung des hierzu verwendeten Destillierapparates.

Eine gut zerkleinerte Probe des zu untersuchenden Ledermaterials wird mit 2 n-Schwefelsäure aufgeschlossen und der dabei freiwerdende Formaldehyd in Natriumhydrogensulfitlösung hineindestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird der übergetriebene Formaldehyd mit Jodlösung titriert.

Diese Methode ist für mit Chrom, Alaun und synthetisch gegerbtes Ledermaterial brauchbar, dagegen nicht für pflanzlich gegerbte Leder.

Über den Einfluß der Teilchengröße des Hautpulvers auf die Bestimmung der Nichtgerbstoffe gibt F. H. Small[2]) vergleichende Versuche an mehreren Hautpulvern von bestimmter Teilchengröße bekannt. Hierbei ergab sich, daß ein Hautpulver, das durch ein Zehnmaschensieb noch hindurchging, nicht so gut entgerbte wie ein solches von kleinerer Teilchengröße. Er schlägt daher vor, die größeren Bestandteile vor der Verwendung herauszusieben.

Einige Beiträge zur Bestimmung des p_H-Wertes in Kalklösungen, mit dem Untertitel: Der Einfluß von Natrium-Ionen in Kalklösungen auf die elektromotorische Kraft der Glaselektrode hat A. Fritsch[3]) veröffentlicht. Er beschreibt die verschiedenen p_H-Wert-Bestimmungsmethoden (colorimetrisch, mit Wasserstoff-, Chinhydron- und Glaselektrode) und kommt zu dem Schluß, daß diese Methoden keine eindeutigen Werte liefern. Mit der chemischen Methode von W. R. Atkin, L. Goldman und F. C. Thompson[4]) bekommt man dagegen einigermaßen brauchbare Werte. Die Glaselektrode ist zu unempfindlich gegenüber p_H-Änderungen in gesättigten Kalklösungen und die elektromotorische Kraft nimmt mit steigender Sulfitkonzentration ab. (Zahlreiche Kurven und Tabellen im Original.)

Über die quantitative Analyse von Mischungen starker und schwacher Säuren sowie von Puffer- und Neutralsalzen geben die Verfasser W. F. Barker, E. H. Rohwer und S. G. Shuttleworth[5]) eine ausführliche theoretische Ableitung der konduktometrischen Analyse von Säure-Salz-Gemischen. Hiermit können schwache Säuren genau bestimmt werden, desgleichen auch kleine Mengen starker Säuren, aber nur in Gegenwart erheblicher Mengen Säure von der Stärke der Essigsäure. Ebenso können Puffersalze genau bestimmt werden, dagegen ist die Bestimmung bei Neutralsalzen nicht ganz einwandfrei.

In dem zweiten Teil geben W. F. Barker und E. H. Rohwer[6]) eine ausführliche Beschreibung der Durchführung der Analyse und der ver-

[1]) Journ. Americ. Leather Chemists Ass. **33**, 341 (1938). — [2]) Journ. Americ. Leather Chemists Ass. **33**, 304 (1938). — [3]) Journ. Americ. Leather Chemists. Ass. **33**, 592 (1938). — [4]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **17**, 568 (1933). — [5]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 2 (1938). — [6]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 78 (1938).

wendeten Apparaturen. Für die Lederanalyse ist hierbei von Wichtigkeit, daß die Verfasser die charakteristischen Kurvenbilder von wäßrigen Lederauszügen bringen, die entstehen, wenn diese 1. schwache Säuren und Neutralsalze, 2. erhebliche Mengen an freier starker Säure, 3. geringe Mengen an freier Säure, sowie 4. Puffersalze enthalten. Außerdem werden noch die Titrationskurven von einer Lösung von Quebrachoextrakt mitgeteilt, die zeigen, daß in diesem Extrakt eine sehr schwache Säure und Puffersalze enthalten sind. Die Methode ist aber nicht für alle Gerbbrühen anwendbar, da die mutmaßlichen, in den Gerbbrühen vorhandenen Pseudosäuren durch die notwendige Zugabe von Natronlauge nur sehr langsam unter der Einwirkung der OH-Ionen in Säure umgewandelt werden.

H. G. Turley, I. C. Somerville und F. P. Cronin[1]) versuchen eine Analysenmethode für sulfitierte Quebrachoextrakte zu finden. In sulfitiertem Quebrachoextrakt sind möglicherweise Bestandteile, wie freies Schwefeldioxyd, nicht umgesetztes Bisulfit und Sulfit, Bisulfit-Quebrachoverbindungen und durch Oxydation des angewendeten Sulfites gebildetes Sulfat vorhanden, die durch geeignete Methoden zu bestimmen sind. Hinsichtlich genauer Angaben muß auf das Original verwiesen werden.

In einer weiteren Arbeit befassen sich dieselben Verfasser[2]) unter dem gleichen Titel mit der Bestimmung von an OH-Gruppen gebundenen Sulfosäuren, wahren Sulfosäuren, Sulfaten und vom Gesamtschwefel. Sie beschreiben die Bestimmung bzw. die Trennung von esterartig gebundenen Sulfosäuren, echten Säuren, Sulfaten und Gesamtschwefel.

W. Herzog.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg. W. Dehio.

Vitamine. Die Bestimmung biologisch vorkommender Mengen Vitamin A[3]) bereitet große Schwierigkeiten. Bei dem biologischen Test spielt der Resorptionsfaktor eine große Rolle und macht die Analysen ungenau. Von den chemischen Methoden ist die wichtigste die Reaktion mit Antimontrichlorid nach F. H. Carr und E. A. Price[4]). Die unterschiedlichen Farbwerte, die von verschiedenen Untersuchern erhalten wurden, sind entweder darauf zurückzuführen, daß die Extraktion unvollständig war, oder daß Substanzen, welche die Carr-Price-Reaktion ebenfalls geben, mit in den Extrakt übergegangen sind und nicht abgetrennt wurden. Schließlich kann es noch vorkommen, daß die Extrakte unbekannte Substanzen enthalten, welche die Reaktion mit

[1]) Journ. Americ. Leather Chemists Ass. **33**, 58 (1938). — [2]) Journ. Americ. Leather Chemists Ass. **34**, 28 (1939). — [3]) Vgl. auch diese Ztschrft. **102**, 70 (1935); **117**, 286 (1939). Eine systematische Sammlung der Vitaminbestimmungsmethoden siehe F. Gstirner, Chemisch-physikalische Vitaminbestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium, 2. Aufl. Ferd. Enke, Stuttgart (1940). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 79 (1938).

Antimontrichlorid beeinflussen. In der Arbeit von L. Skurnik und P. Suhonen[1]) wird nun der Versuch gemacht, eine neue und vollständige Extraktionsmethode zu finden und die colorimetrischen Messungen dadurch zu verbessern, daß im Stufenphotometer mit Filter S 61 die Extinktion gemessen wird. Es wird kein abgeschlossenes Verfahren mitgeteilt, sondern die Arbeit ist mehr ein Beispiel für teilweise unvollständige Extraktionen. Ob alle störenden Stoffe ausgeschaltet werden, erscheint zweifelhaft. Zur Durchführung wird vorgeschlagen, 1 *g* Leberbrei in einem Zentrifugenglas mit 2 *ccm* 20%iger Kalilauge 45 Min. lang auf dem Wasserbad unter Kohlensäure oder Stickstoff zu kochen, das verdampfte Wasser zu ersetzen, abzukühlen und mit 2 *ccm* Äthylalkohol zu schütteln. Dann schüttelt man mit 2 *ccm* Petroläther aus und wiederholt dies mehrmals. Die vereinigten klaren Petrolätherextrakte werden unter Stickstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in Chloroform gelöst und das Vitamin bestimmt. Aus den weitgehend variierten Versuchen ergibt sich, daß parenchymatöse Organe bereits nach 10 Min. verseift sind, daß aber andere Gewebe bis zu $^3/_4$ Stdn. brauchen. Auch die KOH-Konzentration spielt eine Rolle. Besonders wichtig erscheint, daß im indifferenten Gasstrom gearbeitet wird, damit oxydierende Einflüsse auf das Vitamin ausgeschlossen werden, eine Tatsache, auf die auch andere Autoren schon hingewiesen haben.

Für die Analyse von Carotin ebenso wie für die von Vitamin A ist es sicher unerläßlich, eine Trennung von Begleitstoffen zu erreichen. Hierzu eignet sich die chromatographische Adsorptionsanalyse. A. Emmerie und L. K. Wolff[2]) adsorbieren das Carotin an Aluminiumoxyd nach H. Brockmann[3]) und eluieren nachher mit einem Gemisch von zwei Teilen Petroläther und einem Teil Benzin. Die colorimetrische Auswertung des Carotins im Eluat erfolgt mit dem Stufenphotometer von Zeiss unter Benutzung von zwei Mikroküvetten von 2 *cm* Schicht und 0,3 *ccm* Fassungsvermögen unter Benutzung von Kaliumphotozellen in Verbindung mit einem Lindemann-Elektrometer. Bei der Aufarbeitung treten immer Verluste von 20—25% auf, die möglicherweise durch Oxydation bei der Elution verursacht sein können, da ähnliche Beobachtungen schon H. Willstaedt und J. K. With[4]) gemacht haben. Die gefundenen Werte schwanken stark; so werden z. B. in 20 *ccm* Serum zwischen 0,8 und 12 internationale Einheiten Vitamin A gefunden. Auch das Verhältnis Carotin zu Gesamtcarotinoiden und von Carotin zu Vitamin A ist nicht konstant.

Über die Bestimmung der Ascorbinsäure habe ich bereits früher berichtet[5]). Es ist hier nachzutragen, daß von Lisa Swenander Lanke[6]) eine Modifikation der Ascorbinsäurebestimmung nach J. Tillmans[7]) in stark gefärbten Obst- und Beerensäften angegeben wird.

[1]) Ztschrft. Vitaminforschg. **8**, 316 (1938/39). — [2]) Acta brevia neerland. Physiol. Pharmacol. **8**, 88 (1938). — [3]) R. Kuhn und H. Brockmann, Ztschrft. f. physiol. Chem. **206**, 41 (1932); vgl. diese Ztschrft. **117**, 287 (1939). — [4]) Ztschrft. physiol. Chem. **253**, 133 (1938); vgl. diese Ztschrft. **119**, 234 (1940). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **117**, 295 (1939) — [6]) Skand. Arch. Physiol **81**, 300 (1939). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 214 (1933).

K. A. Evelyn, Helga T. Malloy und Ch. Rosen[1]) beschreiben die Ascorbinsäurebestimmung nach dem gleichen Prinzip unter Verwendung eines photoelektrischen Colorimeters. Dadurch, daß die mit vielen Fehlern behaftete Titration in Fortfall kommt und durch eine objektive photoelektrische Messung ersetzt wird, gewinnt das Verfahren an Genauigkeit. Es wird der Farbstoff im Überschuß zugesetzt und auf colorimetrischem Wege der Überschuß bereits nach 5 Sek. gemessen. In dieser kurzen Zeit sollen andere reduzierende, jedoch mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol langsamer als Ascorbinsäure reagierende Stoffe nicht zu Fehlern führen. Durch Extrapolation des Farbstoffverbrauches an sich störender Stoffe kann dieser Fehler noch verringert werden. Die vergleichenden Versuche der Autoren ergeben, daß bei Anwendung der titrimetrischen Methodik im Harn 2—10mal mehr Ascorbinsäure gefunden wird als mit der photoelektrischen Colorimetrie. Eine Behandlung mit Quecksilberacetat verbessert die Ergebnisse nicht. Wohl wird empfohlen, durch Behandeln mit festem Bariumacetat störende Stoffe zu fällen. Die Verfasser finden mit ihrer Methode im 24 Stdn.-Harn von gesunden Personen bei Verabreichung normaler Kost oft weniger als 5 *mg* Vitamin C[2]).

G. Buogo[3]) ist der Ansicht, daß Behandlung mit Quecksilberacetat zu keinem Verlust an Vitamin C führt, wohl aber vor allen Dingen das Glutathion ausfällt.

A. A. Polycard, M. Ferrand und E. Arnold[4]) vertreten mit Nachdruck den Standpunkt, daß die Methode von E. Martini und A. Bonsignore[5]) zur Ascorbinsäurebestimmung mit Methylenblau exakt und quantitativ ist. Allerdings muß man folgende Bedingungen einhalten: Der p_H-Wert der zu untersuchenden Lösung muß konstant sein. Die verbrauchte Methylenblau-Menge ist weitgehend vom p_H-Wert abhängig. Unterschiede in der Wasserstoff-Ionen-Konzentration können an Hand einer aufgestellten Eichkurve ausgeglichen werden. Wie bekannt, spielt das Licht bei der Entfärbung eine wesentliche Rolle. Der Abstand zwischen Lampe und Versuchsröhren wird auf 20 *cm* festgelegt und zur Beleuchtung eine 500 Watt-Lampe benutzt. Die Methylenblau-Vergleichslösungen ändern ihren Farbton ebenfalls durch die Belichtung und müssen daher nach einigen Versuchen ausgewechselt werden. In den Reagenzien, insbesondere im destillierten Wasser, dürfen keine Schwermetalle vorhanden sein. Da Trichloressigsäure häufig Eisen enthält, ist es besser, mit Metaphosphorsäure zu enteiweißen. Es ist nicht günstig, zu kleine Mengen Ascorbinsäure zur Analyse zu bringen, es soll aber nicht mehr als 1,5 *ccm* Methylenblaulösung verbraucht werden. Es lassen sich noch 0,0045 *mg* Ascorbinsäure bestimmen, dabei ist der Fehler etwa 5%.

Ein weiterer Fehler entsteht bei der Eiweißfällung durch die Umwandlung von Oxyhämoglobin in Hämatin, wie A. Fujita, T. Ebihara

[1]) Journ. of Biol. Chem. **126**, 645 (1938). — [2]) Vgl. hierzu auch F. Bukatsch, Ztschrft. physiol. Chem. **262**, 20 (1939). — [3]) Arch. Ist. biochim. ital. **9**, 389 (1937). — [4]) Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 165 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 153 (1935).

und I. Numata[1]) zeigen, weil der dabei entwickelte Sauerstoff die Ascorbinsäure, wenn auch reversibel, oxydiert. Wird der Sauerstoff vor der Eiweißfällung durch Wasserstoff, Stickstoff oder am schnellsten und besten durch CO vertrieben, so findet keine Oxydation der Ascorbinsäure statt. Deshalb schlagen die Autoren vor, zur Ascorbinsäurebestimmung das Gewebe mit Wasser zu verreiben, mit Kohlenoxyd zu sättigen und mit Metaphosphorsäure zu enteiweißen. Die colorimetrische Bestimmung ergab nun einen höheren Gehalt an reduzierter Ascorbinsäure, als wenn diese Vorsichtsmaßnahme außer acht gelassen wurde. Es wird weiter beobachtet, daß der prozentuale Anteil an Dehydroascorbinsäure in hämoglobinreichen Geweben im allgemeinen größer ist als in hämoglobinarmen. A. Fujita und T. Ebihara[2]) haben auch Untersuchungen über die gebundene Ascorbinsäure in pflanzlichen Geweben angestellt.

Da man in einzelnen pflanzlichen Geweben, wie z. B. Blumenkohl, Kartoffeln u. a. mittels der Indophenolmethode nach dem Kochen mehr Ascorbinsäure nachweisen kann als vorher, wurde angenommen, daß die Ascorbinsäure in den Geweben in gebundener Form vorliege und durch die Hydrolyse frei werde. Die Meinung wurde von anderen Forschern nicht geteilt; diese nahmen ihrerseits an, daß der genannte Befund von der Hitze-Inaktivierung der Ascorbinsäureoxydase komme. Die Verfasser haben diese Versuche nachgeprüft und fanden bei etwa sechs Arten Blumenkohl, einigen Arten Kartoffeln und Kohl niemals eine Ascorbinsäurezunahme, sondern die Werte waren nach dem Kochen gleich oder kleiner. Die Gesamtwerte blieben konstant oder nahmen in vielen Fällen nach dem Kochen ab, was die Thermolabilität der Dehydroascorbinsäure zeigt. Zur Frage, ob ein Teil der Ascorbinsäure zusammen mit dem Eiweiß ausgefällt wird, haben die Verfasser geprüft, ob im gewaschenen Niederschlag durch Einwirkung von Salzsäure Ascorbinsäure nachweisbar wird, aber in keinem Falle gefunden, daß aus dem Niederschlag Ascorbinsäure frei wird. Die Frage der Bindung der Ascorbinsäure im Gewebe an Eiweiß konnte von den Verfassern dahingehend entschieden werden, daß auf Grund der durchgeführten Versuche wohl anzunehmen ist, daß die Ascorbinsäure im Gewebe, wenigstens teilweise, an das Eiweiß gebunden ist, daß aber diese gebundene Ascorbinsäure nach Zusatz von Metaphosphorsäure als freie Säure in die Flüssigkeit übergeht. Die Mitteilung, daß die Extrakte einiger Gewebe mit Alkohol und Äther nach dem Kochen vermehrte Reduktionswerte zeigen, und die daraus folgende Annahme des Vorhandenseins der gebundenen Ascorbinsäure haben die Verfasser nachgeprüft und eine sichere Zunahme der Ascorbinsäure nach dem Kochen nicht gefunden. Die Methodik, die bisher zum Nachweis der gebundenen Ascorbinsäure angewendet worden ist, halten die Verfasser für nicht einwandfrei[3]).

[1]) Biochem. Ztschrft. **301**, 245 (1939). — [2]) Biochem. Ztschrft. **301**, 229 (1939). — [3]) Zur Frage der gebundenen Ascorbinsäure siehe auch P. Holtz, Ztschrft. f. physiol. Chem. **263**, 187 (1940) und Klin. Wochenschrift **19**, 813 (1940). K. Wachholder und Alice Okrent, Ztschrft. physiol. Chem. **264**, 254 (1940).

Über die quantitative Bestimmung von Vitamin D mit dem Farbtest nach H. Brockmann und Y. H. Chen[1]) gibt K. Ritsert[2]) ein ausführliches Referat, in dem darauf hingewiesen wird, daß die chemische Methode wegen der größeren Schnelligkeit und Billigkeit in vielen Fällen dem biochemischen Test überlegen ist. Der Autor weist aber ausdrücklich darauf hin, daß die chemische Methode nur bei an Vitamin D relativ reichen Lösungen angewendet werden kann, weil z. B. bei Lebertran und anderen Fischleberölen der Vitamin A-Gehalt die Farbreaktion stört. Von der Anwendung der Methode zur Bestimmung physiologischer Vitamin D-Mengen im Tierkörper, die gewöhnlich in sehr geringer Konzentration vorliegen, wird dringend abgeraten. Außer den Vitaminen D_2 und D_3 geben auch Tachysterin, 7-Dehydrocholesterine und andere Provitamine dieselbe Farbreaktion, was besonders betont werden muß. Auch zur Gehaltsbestimmung von Stoffen, die durch Bestrahlung aktiviert worden sind, z. B. von bestrahlter Hefe, ist die Methode nicht verwendbar. Die anderen geprüften Sterine und Sterinderivate geben mit Antimontrichlorid Färbungen geringerer Intensität, die sich zudem meist auch durch eine andere Lage des Absorptionsmaximums unterscheiden. Ferner ist es wesentlich, auf die Herstellung und ständige Kontrolle der Antimontrichloridlösungen besonderen Wert zu legen; zumeist muß das zur Lösung verwendete Chloroform vorgereinigt werden, ferner ist es auch notwendig, daß die Antimontrichloridlösung von Zeit zu Zeit auf ihre Wirksamkeit nachgeprüft wird, da die Farbintensität bei gleichen Mengen Vitamin D aus unbekannten Gründen mit der Zeit abnimmt. Ist die Antimontrichloridlösung erst gealtert, so kann sie gewöhnlich wochenlang benutzt werden. Nach den Untersuchungen von Ritsert ist es empfehlenswert, eine fertige frische Antimontrichlorid-Standardlösung vor der Benutzung 2—4 Wochen zu lagern.

Ausführung: Das Chloroform wird 3—4mal mit Wasser gründlich durchgeschüttelt, dann über geglühter Pottasche getrocknet und hierauf destilliert, wobei man 10% des Destillats, das zuerst übergeht, verwirft, da es meist trübe ist. Während des Trocknens und der Destillation ist das Chloroform vor Licht zu schützen. Das handelsübliche Antimontrichlorid wird am besten einmal aus Chloroform umkrystallisiert (man braucht bei 250 *g* ungefähr 100 *ccm* Chloroform). Die Krystalle werden über Schwefelsäure getrocknet, und man bereitet von ihnen eine Lösung von 20 *g* $SbCl_3$ in 100 *ccm* Chloroform. Die Gehaltsbestimmung kontrolliert man am besten in der Weise, daß 1 *ccm* Lösung in einem Becherglas mit einer Lösung von 2 *g* Kaliumnatriumtartrat und 20 *ccm* Wasser gut umgeschüttelt wird, dann mit 2 *g* Natriumbicarbonat versetzt und mit 0,1 n-Jodlösung titriert wird. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,0114 *g* $SbCl_3$. Die zu untersuchenden Lösungen, z. B. Vigantol, werden auf folgende Weise verseift: In ein Glaskölbchen gibt man 1,25 *g* KOH, die in 5 *ccm* 96%igem Alkohol gelöst werden, worauf man 5,0 *ccm* Vigantol zufügt, die natürlich genau abgemessen werden müssen. Man erhitzt ½ Stde.

[1]) Ztschrft. physiol. Chem. **241**, 129 (1936); vgl. diese Ztschrft. **121**, 266 (1941). — [2]) Mercks Jahresbericht **52**, 27 (1938).

auf dem Wasserbad im Stickstoffstrom, gibt dann 35 *ccm* Wasser zu und extrahiert 4mal mit je 50 *ccm* Äther. Die gesammelten Ätherauszüge werden 3—4mal mit je 20 *ccm* Wasser sorgfältig gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr als 10% zunimmt. Der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert; man wäscht den Rückstand und das Filter nach und destilliert den Äther, zuletzt im Vakuum, ab. Das Kölbchen füllt man nun am besten mit Kohlensäure, um einen schädigenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die geringe Menge Vitamin D mit Sicherheit auszuschließen. Den Rückstand löst man in 30—40 *ccm* Petroläther (Siedepunkt 40°), die etwas trübe Lösung wird klar filtriert, nachgewaschen, wie oben zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals in 20 *ccm* Petroläther gelöst. Durch diese doppelte Reinigung werden Trübungen nach dem Antimontrichloridzusatz ausgeschlossen. Die zweite Menge an Petroläther wird ebenfalls abdestilliert und der Rückstand in der Gesamtmenge von genau 5 *ccm* Chloroform gelöst. Die Lösung enthält bei Verwendung von 5,0 *ccm* Vigantol 60 γ Vitamin D_2 in 0,2 *ccm*. Man stellt sich hieraus eine weitere Verdünnung von 30 γ in 0,2 *ccm* her und benutzt entsprechende Mengen, um eine Eichkurve anzulegen, die von 15 bis 60 γ reicht. Zur photometrischen Bestimmung gibt man die entsprechende Menge Chloroformlösung, die also zwischen 0,1 und 0,2 *ccm* liegt, direkt in die Küvette des Stufenphotometers, setzt 3 *ccm* der Antimontrichloridlösung zu, bedeckt die Küvette, um Luftfeuchtigkeit auszuschließen, und wartet genau 10 Min. bis zur Ablesung. Um diese Zeit genau einhalten zu können, werden die Küvetten im zeitlichen Abstand von etwa 2 Min. gefüllt. Die orangegelbe Färbung wird mit Filter S 50 abgelesen, und zwar schlägt Ritsert vor, um eine schnelle Ablesung zu erreichen, die schwarzen Zahlen (prozentuale Durchlässigkeit) am Stufo abzulesen und erst später auf die Extinktion umzurechnen. Es wurden z. B. folgende Werte erhalten:

Vitamin D_2	Mittel der Ablesung	Extinktion
15 γ	55,0	0,26
30 γ	31,0	0,51
45 γ	16,5	0,78
60 γ	9,3	1,03

Die so entstandene Eichkurve stellt eine Gerade dar, die Fehlerbreite bei Messung unbekannter Lösungen beträgt $\pm 10\%$. Bei Prüfung der Lösungen von Vitamin D, die aus Pflanzenteilen verschiedenster Herkunft hergestellt werden, hat sich gezeigt, daß die Prüfung im unverseifbaren Anteil vorzunehmen ist. Die Öle selbst ändern die Ablesungen sehr stark; um alle Fehlerquellen auszuschalten, ist es ratsam, die Öle zu verseifen. Dabei ist es gleichgültig, ob man Sesamöl, Arachisöl, Olivenöl oder andere verwendet. Hat man es mit Emulsionen zu tun, so werden diese mit ungefähr $^1/_4$ der Gewichtsmenge Natriumsulfat verrieben, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, und dieser wird im Schwefelsäureexsiccator getrocknet, darauf gepulvert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Das hinterbleibende Öl wird mit Kaliumhydroxyd in Alkohol verseift und weiter wie oben beschrieben behandelt. Man verwendet am

besten 0,2 *ccm* Chloroformlösung zur Messung. Zeigen sich bei so vorbehandelten Proben Trübungen nach dem Zusatz von Antimontrichlorid, so muß nach dem Vorschlag von A. Windaus und O. Stange[1]) durch ein Adsorptionsverfahren gereinigt werden. Als Adsorptionsmittel hat sich Aluminiumoxyd nach Brockmann bestens bewährt. Aus Petroläther wird das Vitamin D_2 stark adsorbiert, während die Elution leicht und vollständig mit Äthyl- oder Methylalkohol enthaltenden Mischungen von Benzin und Benzol gelingt. Das beste Verhältnis der anzuwendenden Lösungsmittel ist von Fall zu Fall in Vorversuchen zu erproben. Soll die Bestimmung von Vitamin D in Dragées durchgeführt werden, so werden 5 Stück (= 300 γ Vitamin D_2) gepulvert und durch ½stündiges Erwärmen mit 2 *g* Kaliumhydroxyd in 30 *ccm* 50%igem Alkohol verseift. Hierauf gibt man noch Wasser zu und extrahiert 3mal mit 100 *ccm* Äther, der, wie weiter oben beschrieben, verarbeitet wird. Aus der zuletzt erhaltenen Petrolätherlösung (50 *ccm*) saugt man durch eine Schicht von 4 *g* Aluminiumoxyd von 10 *cm* Höhe und 15 *mm* Durchmesser und eluiert mit 100 *ccm* einer Mischung aus gleichen Teilen Benzol und Normalbenzin, die 0,25% Methanol enthält. Hierdurch wird das Vitamin D_2 noch quantitativ eluiert, während störende Begleitstoffe in der obersten Schicht der Adsorptionsröhre als blaßgelb gefärbte Zone adsorbiert bleiben. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 2 *ccm* Chloroform gelöst und die Bestimmung mit je 0,1 oder 0,2 *ccm* dieser Lösung durchgeführt.

Über die Bestimmung von Vitamin E finden wir ein zusammenfassendes Referat eines Vortrages von E. L. Smith und R. Bailey[2]), die einzelne Methoden nebeneinander ausgewertet haben. Das Referat wird im Wortlaut mitgeteilt:

F. P. Bowden und T. Moore[3]) haben gezeigt, daß die Höhe einer UV-Absorptionsbande bis 294 mμ der Wirksamkeit von Vitamin E parallel geht. J. C. Drummond[4]) betonte dann, daß das Verhältnis der Höhe des Absorptionsmaximums bei 294 mμ zur Höhe des Maximums bei 260 mμ mit steigender Aktivität größere Werte annimmt. Die Messung der Absorptionshöhe bei 294 mμ läßt sich gut zur Vitamin E-Bestimmung verwenden bei relativ reinen Tocopherolpräparaten und hochkonzentrierten Ölen, weniger gut aber bei den niedrigen Tocopherolgehalten der natürlichen Öle, da bei diesen die allgemeine Absorption bis 300 mμ sehr stark ist. Die elektrometrische Titration des Tocopherols mit Goldchlorid nach P. Karrer und H. Keller[5]) läßt sich für wesentlich kleinere Tocopherolgehalte verwenden. Schneller durchführbar und für sehr kleine Mengen ist die Methode von A. Emmerie und Chr. Engel (siehe den folgenden Bericht). Bei beiden Methoden stört die Anwesenheit von Carotinoiden, die daher entfernt oder gesondert bestimmt werden müssen. Nach den Erfahrungen des Vortragenden (E. L. Smith) sind beide

[1]) Ztschrft. physiol. Chem. **244**, 218, 219 (1936). — [2]) Angew. Chem. **52**, 427 (1939). — [3]) Nature (London) **131**, 512 (1933); **132**, 204 (1933). — [4]) J. C. Drummond, Eleanor Singer und R. J. Macwalter, Biochemical Journ. **29**, 2510 (1935). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 185 (1939/40).

Methoden nach Belieben verwendbar und geben gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Methode nach M. Furter und R. E. Meyer[1]) macht keinen Unterschied zwischen dem wirksamen Tocopherol und den unwirksamen chinonartigen Oxydationsprodukten des Tocopherols. Gewöhnlich ist die Anwesenheit von Oxydationsprodukten in den Weizenkeimölen nicht sehr groß, in einigen Fällen aber liegen die nach Furter und Meyer gefundenen Werte sehr viel höher als die nach anderen Methoden gefundenen; so erhält man in einem Falle nach Furter den Wert 13, nach Karrer und nach Emmerie den Wert 3. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung der chemischen Bestandteile und biologischen Verhältnisse gut. In vielen Fällen liegen jedoch bei Weizenkeimölen nach der Verseifung die biologisch gefundenen Werte höher als die chemisch gefundenen Werte. Die Verseifungen wurden stets bei Anwesenheit von Stabilisatoren in indifferenter Atmosphäre vorgenommen.

Das Tocopherol läßt sich nach A. Emmerie und Chr. Engel[2]) mit Hilfe von Floridin XS-Erde von Vitamin A und Carotinoiden trennen. Die Erde muß aber zuvor zur Reinigung mit starker Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt und weiter mehrere Stunden mit Salzsäure digeriert werden. Schließlich wird sie mit Wasser, Alkohol und Benzol gewaschen. Vitamin A und Carotine werden aus benzolischer Lösung quantitativ adsorbiert, während sich alles Tocopherol im Filtrat befindet. Zur Oxydation wird entsprechend einer früheren Mitteilung EisenIII-chlorid zusammen mit α, α'-Dipyridyl verwendet, denn reines EisenIII-chlorid eignet sich nach Karrer nicht zur quantitativen Oxydation von Tocopherol, wohl aber in Gegenwart von Alkohol und Dipyridyl. 1 Mol des Vitamins verbraucht dabei 2 Mole EisenIII-chlorid, und da das gebildete EisenII-chlorid mit Dipyridyl einen stark gefärbten Komplex bildet, kann man den Tocopherolgehalt direkt colorimetrisch bestimmen. Carotin würde unter diesen Bedingungen ebenfalls oxydiert werden. Zur Durchführung einer Untersuchung wird etwa 1 *ccm* Lösung mit 0,1 bis 0,4 *mg* Tocopherol mit 1 *ccm* EisenIII-chloridlösung (0,2%ig in reinem Alkohol) und 1 *ccm* Dipyridyl (0,5%ig in reinem Alkohol) versetzt. Man füllt auf 25 *ccm* auf und kann nach 10—15 Min. die entstandene rote Farbe messen. Man muß einen Blindwert abziehen und die absoluten Mengen aus einer Eichkurve entnehmen.

Aluminiumoxyd eignet sich nicht zur chromatographischen Trennung des Tocopherols. Von Floridin wird Carotin bemerkenswerterweise grünblau und Vitamin A dunkelblau adsorbiert.

Für die colorimetrische Bestimmung des Tocopherols geben endlich A. Emmerie und Chr. Engel[3]) folgende Anweisung: In einem 250 *ccm*-Scheidetrichter werden zu 10 *ccm* Serum der Reihe nach unter jeweils leichtem Schütteln gegeben: 5 *ccm* wäßrige 0,2 n-KOH-Lösung, 15 *ccm* 37%ige Formaldehydlösung (gegen Phenolphthalein neutral), 15 *ccm* Äthylalkohol. Nach Hinzufügen von 50 *ccm* peroxydfreiem Äther

[1]) Helv. chimica Acta **22**, 240 (1939). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 283 (1939); **57**, 1351 (1938). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **58**, 895 (1939).

wird kräftig geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und noch zweimal mit Äther extrahiert, wobei jedesmal vorher 10 *ccm* Alkohol zur wäßrigen Phase gegeben werden. Die vereinigten Ätherextrakte werden erst mit 25 *ccm* 2%iger Kaliumhydroxydlösung, dann mit 25 *ccm* 1%iger Schwefelsäure und zum Schluß gut mit destilliertem Wasser (nicht zu kräftig schütteln) ausgewaschen. Der Extrakt wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Zufügen von 10 *ccm* Benzol wird in CO_2-Atmosphäre im Vakuum abgedampft. Das Abdampfen mit 10 *ccm* Benzol wird wiederholt. Zur Entfernung von Vitamin A und Carotinoiden wird der Rückstand (ein kleiner Tropfen) in 5 *ccm* reinem Benzol aufgenommen; dann wird die Lösung über gereinigtem Floridin XS filtriert. Nach Auswaschen mit 25 *ccm* Benzol und Abdampfen des Filtrats enthält der Rückstand das Tocopherol, das nach dem früher entwickelten Prinzip colorimetrisch bestimmt wird.

Zur Farbreaktion von Vitamin K führen H. J. Almquist und A. A. Klose[1]) folgendes aus: Während einer Untersuchung über die Inaktivierung von Vitamin K mit Basen ist ein alkohollöslicher roter Farbstoff isoliert worden, während H. Dam und Mitarbeiter[2]) bei der Farbreaktion von Vitamin K mit Natriumalkoholat eine vergängliche rote Farbe beschreiben. Der von Almquist und Klose beschriebene Farbstoff ist nun das Endprodukt der Farbreaktion, und die Farbtiefe geht der antihämorrhagischen Aktivität parallel. Die Entwicklung der Farbe kann durch die Anwesenheit von Carotinoiden merklich gehemmt sein, aber der Endpunkt der Farbentwicklung kann zur Bestimmung der Vitamin K-Konzentration benutzt werden. Die Farbreaktion kann leicht ausgeführt werden, indem man einige Milligramme des Vitaminkonzentrates in 1 oder 2 *ccm* 2—3%iger Natriummethylatlösung löst. Wenn man einige Minuten erwärmt, entwickelt sich die Farbe über Purpur nach Rotbraun, und die durch Carotinoide entstandene Färbung kann nun mit einem Kohlenwasserstoff extrahiert werden, während der Farbstoff von Vitamin K in der alkoholischen Phase bleibt. Der Farbstoff läßt sich chromatographisch abtrennen und die Hauptmenge befindet sich in der orange und hellgelben Zone. Das Adsorptionsmittel wird nicht angegeben. Auch die Molekularverbindung von Vitamin K mit Desoxycholsäure behält ihre biologische Aktivität und gibt ebenfalls den Farbtest.

Das synthetische Phtiocol (2-Methyl-3-oxy-1,4-naphthochinon) ist ebenso wirksam wie das natürliche Vitamin. Im Gegensatz zu obigem sagen nun E. Fernholz, S. Ansbacher und Mildred L. Moore[3]) folgendes: Wenn man ein Vitaminkonzentrat, das 1 Einheit in 15 γ enthält, in Petroläther löst und dann an hitzeaktiviertes Calciumsulfat adsorbiert und so lange wäscht, bis die gelbe Zone vollkommen im Filtrat ist, so kann man die adsorbierte Substanz mit Äther eluieren. Obschon dieses Eluat die Farbreaktion stark gibt, war in 15 γ dieses Rückstandes keine Vitaminwirkung nachweisbar. Dagegen ist im Rückstand des gelben

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **61**, 1610 (1939). — [2]) H. Dam, A. Geiger, J. Glavind, P. und W. Karrer, E. Rothschild und H. Salomon, Helv. chim. Acta **22**, 310 (1939). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **61**, 1613 (1939).

Filtrates des Petroläthers schon 1 Einheit in 0,8 γ enthalten, während die Farbreaktion vollkommen ausblieb. Durch Adsorption an stärker aktiviertes Calciumsulfat wurde nun eine einheitliche Fraktion erhalten, die dem Vitamin K_1 von R. W. Mc Kee[1]) sehr ähnlich war und ein gelbes, selbst im Eisschrank nachdunkelndes und seine Aktivität langsam verlierendes Öl darstellte. Es reagiert nicht mit Ketonreagenzien, ist aber stark ungesättigt.

Zur Bestimmung von Nicotinsäureamid eignen sich verschiedene Mikroorganismen. Bei der Harnuntersuchung von Hunden mit der „Krankheit der schwarzen Zunge" wurde von H. F. Fraser, N. H. Topping und W. H. Sebrell[2]) gefunden, daß Shigella paradysenteriae zum Test brauchbar ist. Dieses Kleinwesen benötigt zum Wachstum auf synthetischen Nährböden Nicotinsäure oder verwandte Stoffe. Setzt man dem Nährmedium Harn von Versuchstieren zu, so zeigen die Mikroorganismen ein Wachstum, das mit dem Fortschreiten der Krankheit etwa proportional abnimmt. Offenbar ist es möglich, durch dieses Verfahren die Nicotinsäureausscheidung zu messen. Ein ähnliches Verfahren wird von A. Querido, A. Lwoff und C. Lataste[3]) unter Verwendung von B. proteus vorgeschlagen, während S. P. Vilter, Sue P. Vilter und T. D. Spies[4]) als Testobjekt Bakterien der Influenzagruppe verwenden. Nach G. P. Kerby[5]) wirken Nicotinsäure und Thiaminchlorhydrat als Wuchsstoffe für Brucella.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Nicotinsäureamids verwenden S. P. Vilter, T. D. Spies und A. P. Mathews[6]) das 2,4-Dinitrobenzol. Sie schmelzen die wasserfreie Nicotinsäure zwischen 100 und 105° mit dem Reagens und geben in diese Schmelze alkoholische Alkalihydroxydlösung. Es entsteht eine rote Farbe, die colorimetrisch gemessen werden kann. Nach dieser Methode werden im menschlichen Harn bei gemischter Kost täglich 20—25 *mg* Nicotinsäure bzw. ihre Abkömmlinge ausgeschieden. Bei Pellagrakranken oder Personen, die auf nicotinsäurefreie Kost gesetzt waren, fand sich keine oder nur sehr wenig Nicotinsäure im Harn.

Die zweite Möglichkeit, Nicotinsäure im Harn zu bestimmen, ist die Farbreaktion mit Bromcyan und Anilin oder einem anderen primären Amin. Eine ausführliche Anleitung für eine derartige Bestimmung hat K. Ritsert[7]) gegeben.

Nach einer Beobachtung von W. König[8]) reagieren Pyridin und Pyridinderivate mit Bromcyan und einem primären oder sekundären Amin unter Bildung von gelbrot gefärbten Verbindungen, die sich vom Glutaconaldehyd ableiten lassen sollen. Die im folgenden von Ritsert

[1]) R. W. Mc Kee, S. B. Binkley, D. W. Mac Corquodale, S. A. Thayer und E. A. Doisy, Journ. Americ. Chem. Soc. **61**, 1295 (1939). — [2]) Publ. Health Rep. **53**, 1836 (1938). — [3]) Compt. rend. soc. biol. Paris **130**, 1580 (1939). — [4]) Journ. americ. med. Assoc. **112**, 420 (1939). — [5]) Journ. Bacter. **37**, 495 (1939). — [6]) Journ. of biol. Chem. **125**, 85 (1938). — [7]) Klin. Wochenschrift **18**, 934 (1939). — [8]) Journ. f. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).

angegebenen Versuchsbedingungen müssen ganz genau eingehalten werden, wenn die Werte reproduzierbar und vergleichbar sein sollen.

Reagenzien: 1. 10,00 *mg* Nicotinsäure oder eine entsprechende Menge Nicotinsäureamid werden genau abgewogen und in 100 *ccm* Wasser gelöst (Standardlösung); 2. 10% Bromcyan in Wasser; 3. Gesättigtes Anilinwasser aus 3,4 *g* frisch destilliertem hellem Anilin in 100 *ccm* Wasser. 4. Normalbutylalkohol (kann ohne Reinigung verwendet werden) oder Amylalkohol (dieser muß erst durch Schütteln mit 5%iger Schwefelsäure und Wasser von Pyridin befreit und dann destilliert werden).

Ausführung: A. Eichkurve. Man mischt in einem Scheidetrichter 0,05—0,35 *ccm* Standardlösung (entsprechend 5—35 γ Nicotinsäure) mit 5 *ccm* Bromcyanlösung. Nach 5 Min. gibt man 5 *ccm* Anilinwasser zu. Innerhalb 10 Min. entwickelt sich eine gelbrote Farbe, die am Ende der Reaktionszeit mit 25 *ccm* Butylalkohol oder Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Die Schichten trennen sich gut und die gefärbte Alkoholschicht wird direkt durch ein weiches Filter (Schleicher & Schüll 1117) in eine 50 *mm*-Küvette filtriert. Der Butylalkohol muß zuvor mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet werden. Es wird sofort mit dem Stufenphotometer von Zeiss Filter S 45 gemessen. Man erhält für

		Im Mittel	für 1 γ N.
8 γ	Nicotinsäure	Extinktion E = 0,358	0,04475
16 γ	„	„ E = 0,72	0,045
24 γ	„	„ E = 1,05	0,04375
28 γ	„	„ E = 1,25	0,0446
32 γ	„	„ E = 1,375	0,043

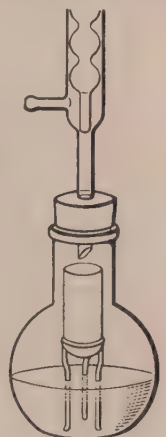


Abb. 18.
Apparatur für heiße Benzolextraktion.

Das Amid wird 1½ Stdn. mit 25%iger Salzsäure bei 90—95° verseift; man verwendet z. B. 5 *mg* Amid in 10 *ccm* Wasser + 2,5 *ccm* Salzsäure, füllt nach der Verseifung auf 50 *ccm* auf und nimmt einen aliquoten Teil. Da die Molekulargewichte des Amids und der freien Säure fast gleich (111 und 110) sind, braucht man keine Korrektur anzubringen.

Bestimmung im Harn: Da sowohl freie Nicotinsäure als auch das Amid vorliegt, muß zuerst verseift werden. 20 *ccm* Harn + 10 *ccm* 25%ige Salzsäure erwärmt man im Becherglas, lose bedeckt, 2 Stdn. auf dem Dampfbad. Danach wird mit 18—21 *ccm* 15%iger Natronlauge bis zum p_H-Wert 2,0 genau abgestumpft, Kongopapier muß jedoch noch blaß-violett werden. In einer Porzellanschale verdampft man dann bis zur Trockne, vermengt mit 10 *g* Na_2SO_4 und 10 *g* Sand, trocknet vollkommen bei 100° und füllt dann in einen Extraktionsapparat, wie in Abb. 18 dargestellt; das Pulver muß fein und lose sein, damit erschöpfend extrahiert werden kann und keine Einschlüsse im Eiweiß zurückbleiben, was besonders bei Organextrakten vorkommen kann.

Es wird nun 4 Stdn. am Rückflußkühler mit 200 *ccm* Benzol heiß extrahiert, was für die quantitative Gewinnung der Nicotinsäure wichtig

ist. Nach beendeter Extraktion wird das Benzol nach Zugabe von 30 *ccm* Wasser mit oder ohne Vakuum verdampft und das zurückbleibende Wasser mit 5—10 *ccm* Butylalkohol ausgeschüttelt, wobei die wäßrige Lösung farblos wird; die Nicotinsäure bleibt im Wasser, das auf 0,5—1 *ccm* eingedampft und mit Bromcyan und nach 2 Min. mit Anilinwasser versetzt wird. Es folgt Extraktion des Farbstoffs mit Butyl- oder Amylalkohol und colorimetrische Messung. Die aus der Standardkurve abgelesenen Werte gelten für 20 *ccm* Harn. Durch Zusatzversuche wurde die Fehlerbreite zu $\pm 10\%$ ermittelt.

An Stelle der Benzolheißextraktion schlägt Ritsert vor, den Trockenrückstand nach der Veraschung über Nacht oder bis zu 2 Tagen bei Zimmertemperatur mit einer Mischung von 3 Teilen Chloroform und 1 Teil Isopropylalkohol unter gelegentlichem Schütteln zu extrahieren. Diese Extrakte sind leicht gelb gefärbt und werden genau wie oben beschrieben weiter verarbeitet.

Es fanden sich in 100 *ccm* Normalharn von

Menschen	50—300 γ	Nicotinsäure
Kaninchen . . .	270—650 γ	„
Ratten	450—650 γ	„

Von Organen nimmt man 10 *g*, die fein gehackt und mit Sand verrieben 2—3mal mit je 100 *ccm* Wasser ausgekocht werden. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingeengt, 2 Stdn. mit 10 *ccm* Salzsäure verseift und wie oben weiter verarbeitet.

Vom Blut werden 5 *ccm* mit 30 *ccm* Wasser hämolysiert, dann mit 10 *ccm* Salzsäure hydrolysiert, nach dem Einengen mit 10 *g* Na_2SO_4 und 10 *g* Sand verrieben und neutralisiert. Bei der Extraktion mit Benzol wird dieses tiefrot durch den Blutfarbstoff, doch ballt sich dieser bei Zugabe von Wasser und Abdampfen des Benzols zusammen, und die resultierende wäßrige Lösung ist nach der Butylalkohol-Extraktion farblos.

Auch bei Organen und Blut kann mit Chloroform und Isopropylalkohol extrahiert werden. Es fanden sich in 100 *ccm*

Menschenblut . . .	330—460 γ	Nicotinsäure
Hammelblut . . .	395 γ	„
Kaninchenblut . .	380 u. 460 γ	„

Auf der gleichen Reaktion mit Bromcyan und Anilin beruht eine Vorschrift von I. G. Porjé[1]) zur Nicotinsäurebestimmung im Urin. Es werden 5—10 *ccm* filtrierter, zentrifugierter, eiweißfreier Harn mit einer Phosphatpufferlösung vom p_H-Wert 6 verdünnt und mit einer aus Bromwasser und Kaliumcyanid frisch bereiteten Lösung von Bromcyan und mit einer gesättigten Lösung von Anilin in Wasser versetzt. Die Extinktion wird im Pulfrichphotometer unter Benutzung des Filters S 47 und einer 3 *cm*-Küvette gemessen. Die Eigenextinktion des verdünnten Harns wird mit demselben Filter gemessen, und aus der Differenz läßt sich der Gehalt an Pyridinderivaten berechnen. Bei gesunden Personen wurden täglich 1,2—20 *mg* Pyridinderivate, als Nicotinsäure be-

[1]) Nord. Med. Tidskr. **2**, 1108 (1939).

rechnet, im Harn ausgeschieden. In einem Fall von Colitis ulcerosa mit Pellagrasymptomen konnte keine Nicotinsäure im Harn nachgewiesen werden. Erst nach Verabreichung von 4mal 50 *mg* Nicotinsäure wurden Pyridinderivate im Harn gefunden. Nach peroraler Verabreichung von 50 *mg* Nicotinsäure wurde bei gesunden Personen eine Erhöhung der Harn-Nicotinsäure während der ersten 3 Stdn. nachgewiesen. K. Hinsberg.

Fermente. Über die Katalase im Blut und ihre Bestimmung haben Deribas und Kornmann[1]) gearbeitet. Gewöhnlich wird aus der Menge des zersetzten Wasserstoffperoxyds auf den Gehalt an Katalase geschlossen. Nach G. Senter geben jedoch nur sehr verdünnte Lösungen gute Ergebnisse. Die Verfasser suchen daher nach weiteren Eigenschaften der Katalase zu ihrer Bestimmung. Unter verschiedenen Modifikationen bestehender Methoden suchen sie eine weitere Eigenschaft, die „Potenz" (pouvoir potentionel), zu bestimmen unter Berücksichtigung der Reaktionszeit, der Perhydrolmenge, der Temperatur usw. Es wird folgende Vorschrift in Vorschlag gebracht:

Das Blut wird 1:1000 verdünnt; zu 1,0 *ccm* dieser Verdünnung werden 5 *ccm* Perhydrol (neutral, 100fach verdünnt) gegeben. Als Kontrolle dienen 5,0 *ccm* derselben Wasserstoffperoxydlösung und 5 *ccm* destilliertes Wasser. Beide Lösungen bleiben 24 Stdn. bei 25° stehen. Die durch Permanganattitration gefundene Titrationsdifferenz ist dann gleich der „Potentiellen Kraft" der Katalase. In einer anschließenden Arbeit wird über den Katalasegehalt des Blutes berichtet. Alter und Geschlecht haben keinen Einfluß auf das Katalaseniveau, es besteht auch keine Abhängigkeit von der Nahrung. Dagegen senkte sich der Katalasespiegel bei allen Frauen zu Beginn der Menstruation. Der Katalasegehalt schwankt parallel den Temperaturschwankungen. Er wird normal zu 9,7 bis 11,9 gefunden, nach Sonnenbädern zu 13,3 bis 15,7; bei demselben Individuum ist er über lange Zeiträume konstant. Von der Entnahme der Blutprobe bis zur Bestimmung, d. h. bis zum Zusatz des Perhydrols, dürfen nicht mehr als 15 Min. verstreichen. Während dieser Zeit soll das Blut auf Eis aufbewahrt werden. Die optimale Temperatur ist 25° und zur Leerbestimmung kann das inaktivierte Blut durch eine reine Perhydrollösung ersetzt werden, die aber gegen Lackmus neutral reagieren muß. Je nach der Jahreszeit ändert sich der Katalasegehalt und damit auch die Perhydrolmenge, die zum Versuch genommen werden muß. In den Monaten Januar und Februar nimmt man 1,2 *ccm*, im Juli-August 2,7 *ccm* je Kubikzentimeter Blut. Wenn nach Beendigung des Versuches weniger oder mehr als 55—72% zersetzt sind, muß die Katalasezahl vergrößert werden, und zwar um:

1—2%, wenn 22—55% Perhydrol zersetzt sind und um
4—44%, wenn 72—97% Perhydrol zersetzt sind.

Zur Methode der Fermentbestimmung im Duodenalsaft hat H. Leubner[2]) zwei Methoden ausgearbeitet. Die erste beruht auf dem

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 414, 418 (1936); Journ. of Physiol. (russ.) **20**, 719 (1936); durch Ber. ges. Physiol. **98**, 652 (1938). — [2]) Arch. f. Verdauungskrankh. **63**, 14 (1938).

nephelometrischen Prinzip und gründet sich darauf, daß die Trübung des unverdauten Caseins, durch eine Lösung von Chinidin gefällt, gemessen wird. Durch Vergleich mit der unverdauten Caseinlösung läßt sich die Menge des verdauten Caseins und damit die Fermentaktivität berechnen. Die Vorteile der Methode liegen besonders darin, daß sehr geringe Substrat- und Fermentmengen gebraucht werden, weiter daß ein sehr geringer Zeitaufwand notwendig ist und daß man auch die ersten Stufen des Eiweißabbaues beobachten kann. Die zweite Methode ist titrimetrisch nach dem bekannten Prinzip der Formoltitration nach S. P. L. Sørensen[1]). Der Duodenalinhalt muß weniger stark verdünnt werden, und infolgedessen soll ein geringerer Einfluß von Begleitstoffen vorhanden sein. Der Zeitaufwand ist noch geringer als bei der nephelometrischen Methode.

Die Vorteile und Besonderheiten der zweiten Methode sind: 1. genaue Abstufbarkeit; 2. äußerst geringe Substrat- und Fermentkonzentrationen, daher die Möglichkeit, die Fermentwirkung rein zur Darstellung zu bringen; 3. geringerer Zeitaufwand als bei anderen Methoden, daher ihre Eignung zur Anwendung bei Reihenversuchen; 4. Erfassung der ersten Stufe des Eiweißabbaues, daher ihre Bedeutung in der Gegenüberstellung gegen titrimetrische Methoden, die die Endstufe des Eiweißabbaues erfassen lassen.

Methodik. I. Nephelometrische Methode. *Reagenzien.* 1. Duodenalinhalt, 1:20000 verdünnt. 2. Caseinlösung. 0,5 *g* Casein nach O. Hammarsten werden in 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge gelöst; die Lösung wird unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1 n-Salzsäure neutralisiert. 3. Pufferlösung: 85 Teile $^1/_{15}$ m-Na_2HPO_4-Lösung und 15 Teile $^1/_{15}$ m-NaH_2PO_4-Lösung. Stammlösung: 5 Teile Caseinlösung, 10 Teile Puffer und 35 Teile Wasser. 4. Chinidinlösung: 3,0 *g* Chinidin-HCl werden in warmem, nicht kochendem Wasser gelöst.

Geräte: Pulfrich-Photometer von Zeiss mit Trübungsmesser und eine Anzahl Bechergläser von 36 *mm* Innendurchmesser und 50 *ccm* Inhalt und einer Strichmarke bei 45 *ccm*.

Ausführung: In jedes der Bechergläser gibt man 10 *ccm* Stammlösung, zu den zwei für den Leerwert bestimmten 1,0 *ccm* Wasser, in die anderen je 1,0 *ccm* der Duodenalverdünnung. Die Ansätze kommen für 30 Min. in ein Wasserbad von 37°, der p_H-Wert ist während der Verdauung 7,8. Danach Zusatz von 25 *ccm* Wasser, abkühlen, weiter 5,0 *ccm* Chinidinlösung. Zur Messung wird auf die Marke bei 45 *ccm* aufgefüllt, ohne daß es nötig ist, den Verdauungsprozeß durch Kochen zu unterbrechen. Die Trübungsmessung kann sofort erfolgen. Bei der angegebenen Verdünnung fallen alle Ablesungen in den optimalen Meßbereich des Nephelometers. Die relativen Trübungen sind proportional der Konzentration des noch unverdauten Caseins. Die relative Trübung der Leerproben ist bei Anwendung der Vergleichshelligkeit 4 gleich 19 bis 20% bei Ablesung an der linken Trommel; man erhält somit die reziproken Werte, für die der Autor eine ausführliche Umrechnungstabelle angibt. Das unverdaute Casein in Prozenten ergibt sich aus folgender Gleichung:

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **47**, 457 (1908).

$$\frac{\text{relative Trübung der verdauten Probe}}{\text{relative Trübung der Leerprobe}} = \frac{100}{X}.$$

Da in jeder Probe 1 *mg* Casein vorhanden ist, kann man unter Berücksichtigung des verdauten Caseins und der Verdünnung des Duodenalsaftes die Fermenteinheiten nach Gross Fuld berechnen. So sind z. B. bei 0,5 *mg* verdautem Casein und Verdünnung 1:20000 10000 Einheiten im Kubikzentimeter. Der Zeitaufwand soll für 20 Proben einschließlich der Verdauung etwa 1 Stde. betragen, der Fehler $\pm 0{,}5\%$.

II. Methodik der titrimetrischen Bestimmung. *Reagenzien.* 1. Duodenalverdünnung 1:50. 2. Caseinlösung 2%ig; 2 *g* Casein. gelöst in 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, mit 0,1 n-Salzsäure neutralisiert gegen Phenolphthalein und auf 100 *ccm* aufgefüllt. 3. Puffer A. KH_2PO_4 22,6 *g*, Citronensäure 35,7 *g*, Wasser ad 500 *ccm*. B 2,5 n-Natronlauge. Puffer A wird so lange mit B versetzt, bis der p_H-Wert 8 erreicht ist. 4. Formollösung: 100 *ccm* 40%iges Formol wird mit 0,1 n-Natronlauge so lange versetzt, bis Phenolphthalein gerade rosa wird. 5. Vergleichslösung für die Titration. 0,5 m-KH_2PO_4-Lösung 4,0 *ccm*, 0,05 n-Kalilauge 1,5 *ccm*, Phenolphthalein 0,1%ig 10 Tropfen. 6. 0,05 n-Natronlauge zum Titrieren.

Ausführung:

Verdauungsansatz

Duodenalverdünnung . .	1,0 *ccm*
Caseinlösung	2,0 *ccm*
Pufferlösung	0,5 *ccm*
Destilliertes Wasser . . .	2,0 *ccm*

$p_H = 8.$

Entsprechende Leerproben ohne Verdauung müssen mit angesetzt werden, da nur die relative Zunahme der Carboxylgruppen titriert wird. Der Titrationswert ist je nach Beimischung von Gallensäure verschieden, was besonders nach Ölreiz wichtig ist.

Das Verdauungsgemisch bleibt 30 Min. im Wasserbad bei 38°.

Nun werden die unverdauten Leerproben und die Verdauungsansätze mit je 2,0 *ccm* Formollösung versetzt und mit 0,02 n-Natronlauge titriert. Der Aciditätszuwachs ergibt sich jeweils durch Vergleich mit der entsprechenden Leerprobe. Der Versuch lehrt, daß nach Ölreiz das Maximum der Trypsinausscheidung bei etwa 100 Einheiten im Kubikzentimeter liegt.

Zur Bestimmung des Kathepsins benutzt M. L. Anson[1]) eine Hämoglobinlösung. Das dazu benötigte Hämochromogen wird aus defibriniertem Rinderblut hergestellt. Nachdem es zentrifugiert ist, saugt man das Serum und die weißen Blutzellen ab, wäscht die Erythrocyten mit kalter 1%iger Kochsalzlösung, zentrifugiert wieder und läßt den Erythrocytenbrei gefrieren. Dadurch tritt Hämolyse ein. Man dialysiert nun über Nacht gegen kaltes destilliertes Wasser in Cellophanschläuchen, am besten auf einem Schüttelapparat, um gefärbte Substanzen zu entfernen. Die Hämoglobinlösung wird auf 10% eingestellt und zur Konservierung mit Toluol überschichtet. Bei der Reaktion mit Phenolreagens sollen 1,5 *mg* Hämoglobin dieselbe Farbe wie 0,15 *mg* Tyrosin ergeben. Die eigentliche Substratlösung wird gewonnen, indem man 200 *ccm* Hämo-

[1]) Journ. General Physiol. **20**, 565 (1937).

globinlösung mit 40 *ccm* 4 n-Essigsäure versetzt und in 760 *ccm* heißes destilliertes Wasser gießt. Das Gemisch wird auf 5° abgekühlt, mit Toluol geschüttelt, abgesaugt und das Filtrat bei 5° unter Toluol aufbewahrt. Es enthält 2% Hämoglobin.

Ausführung: 1 *ccm* Enzymlösung kommt zu 5 *ccm* Substratlösung, die bei 37° mindestens 10 Min. bebrütet werden. Durch Zusatz von 10 *ccm* 0,3 m-Trichloressigsäure wird der Abbau unterbrochen, und zu 5 *ccm* Filtrat gibt man schnell 10 *ccm* 0,5 n-Natronlauge und unter Schütteln 3 *ccm* Phenolreagens nach O. Folin und V. Ciocalteu[1]) zu. Die blaue Lösung wird zweimal mit Wasser verdünnt und nach 1—5 Min. colorimetriert. Es ist zu berücksichtigen, daß Kupfersulfat die Farbe verstärkt. Formaldehyd dagegen vermindert die Farbe und verhindert die Färbung mit Cystein.

Als Kathepsineinheit wird jene Menge Enzym bezeichnet, die in 1 Min. bei 37° und in 6 *ccm* Lösung dieselbe durch Trichloressigsäure nicht fällbare Farbe erzeugt wie $^1/_{1000}$ Äquivalent Tyrosin. Die Eichkurve wird mit entsprechenden Tyrosinmengen, die dem mit Trichloressigsäure inaktivierten Ansatz zugegeben werden, angelegt. Leerwerte von Wasser, Enzym und Substrat sind zu berücksichtigen. Das Enzym ist sehr empfindlich gegen Zusätze, unempfindlich gegen Temperatur. Es entsprechen

Milliäquivalente Tyrosin $\times 10^3$	1	2	3	4
Kathepsin-Einheiten/Hämoglobin $\times 10^4$	1,0	1,98	3,15	4,6

Das Ferment wird aus gefrorener Ochsenleber hergestellt, die zerrieben und mit dem doppelten Volumen Wasser plus 15% Toluol über Nacht bei Zimmertemperatur extrahiert wird. Man koliert durch Gaze, setzt so viel n-Salpetersäure zu, daß durch 55 *g* Ammoniumsulfat je Liter ein hämoglobinfreies Filtrat entsteht, das grün oder braungrün ist. Man neutralisiert mit n-Natronlauge gegen Bromkresolrot, löst 364 *g* Ammoniumsulfat je Liter darin, filtriert und dialysiert den Niederschlag über Nacht in einem Schütteldialysator gegen 2% Kochsalz. Die Niederschlagsmenge, die zur Bestimmung notwendig ist, enthält etwa 0,2 *mg* Eiweiß-Stickstoff.

Auch das Papain läßt sich, wie M. L. Anson[2]) beschreibt, mit Hämoglobin bestimmen. Die von M. L. Anson und A. E. Mirsky[3]) angegebene Methode der Trypsinbestimmung mit Hämoglobin kann ohne weiteres auf Papain übertragen werden. Man exponiert das denaturierte Hämoglobin 5 Min. lang bei 25° und dem p_H-Wert 7,4 und bestimmt die durch Trichloressigsäure nicht fällbaren Abbauprodukte mit dem Phenolreagens. Die Spaltung wird durch Cyanid und Cystein verstärkt, durch Monojodacetat verhindert, selbst in Gegenwart von Cyanid. Um die Enzymlösung zu aktivieren, nimmt man 0,5 *ccm*, setzt 5 Tropfen 2 n-Natriumcyanidlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 10 *ccm*, nachdem die Mischung 3 Min. bei 27° gestanden hat. Für weitere Verdünnungen nimmt man für je 10 *ccm* Wasser nochmals 5 Tropfen Cyanidlösung.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **73**, 627 (1927); vgl. diese Ztschrft. **94**, 370 (1933). — [2]) Journ. General Physiol. **20**, 561 (1937). — [3]) Journ. General Physiol. **16**, 59 (1932/33); **17**. 151 (1933/34).

Wird statt Cyanid eine 1,8 m-Lösung von saurem Kaliumphosphat verwendet, so findet man nur 40% der Aktivität. Temperatursteigerungen bis 37° oder vermehrter Cyanidzusatz steigern die Aktivität nur um 3%. In verdünnter Lösung wird das Enzym langsam zerstört. Vom Handelspapain braucht man etwa 0,2 *mg* je Ansatz. Die Hämoglobinlösung bereitet man, indem man zentrifugiert und mit Kochsalzlösung gewaschene Ochsenerythrocyten in Paraffinpapier einfriert. Um das Hämoglobin zu denaturieren und um Stoffe, die mit dem Phenolreagens reagieren, zu entfernen, werden 220 *ccm* der 10,5%igen Hämoglobinlösung mit 11 *ccm* n-Natronlauge auf 50—60° erwärmt und in 1300 *ccm* kochendes Wasser gegossen. Dazu werden 26 *ccm* einer Lösung, die 5 molar an NaCl und 0,5 molar an KH_2PO_4 ist, gegeben. Der Niederschlag wird auf ein Faltenfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und schließlich in ein Becherglas gespült, so daß das Gesamtgewicht 400 *g* beträgt. Dazu kommen 400 *g* Harnstoff und 160 *ccm* n-Natronlauge und nach vollständiger Lösung 200 *ccm* m-KH_2PO_4-Lösung und 240 *ccm* Wasser. Die Lösung wird in der Kälte unter Toluol aufbewahrt.

Ausführung: Zu 1 *ccm* Enzymlösung werden 5 *ccm* Hämoglobinlösung zugesetzt; der Ansatz wird, nachdem er 5 Min. im Wasserbad bei 25° gestanden hat, durch 10 *ccm* 5%ige Trichloressigsäure gefällt. Nach 5 Min. wird filtriert. Zu 5 *ccm* Filtrat kommen 10 *ccm* n-Natronlauge und 3 *ccm* 3fach verdünntes Phenolreagens. Nach 1—50 Min. wird die blaue Farbe abgelesen und mit der Farbe eines Tyrosinstandards von 0,15 *mg* (= 0,00083 Milliäquivalent) in 5 *ccm* 0,2 n-Salzsäure verglichen.

1 *ccm* Enzymlösung, das in 6 *ccm* Flüssigkeit in 1 Min. dieselbe Farbe erzeugt wie diese Tyrosinmenge, wird als Einheit des Papains bezeichnet.

Über die Beeinflussung der Phosphatase (Phs.) durch verschiedene Zusätze und zur Differenzierung ihres Ursprungs gibt O. Bodansky[1]) eine Reihe von Befunden bekannt, die aber noch nicht als endgültiges Ergebnis anzusehen sind. Die Darstellung der Phs.-Präparate gründet sich auf alte Arbeiten und erfolgt im allgemeinen nach Autolyse des Gewebes. Bezüglich der Aktivitätsbestimmung wird daran erinnert, daß Aminosäuren in geringer Konzentration die Aktivität der Phs. dadurch erhöhen, daß sie die Inaktivierung während des Versuches verhindern. Optimal wirken 0,00625 molare Lösungen von Glycin. Magnesium-Ionen in 0,001 bis 0,1 molarer Konzentration bewirken vor allem einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ansätze werden wie folgt ausgeführt. In jedes Glas kommen 1,0 *ccm* einer 0,1016 m-Lösung von β-glycerinphosphorsaurem Natrium oder ein anderes Substrat in äquivalenter Menge, 0,4 *ccm* einer 10%igen Lösung von diäthylbarbitursaurem Natrium, 0,1 *ccm* 0,5 m-Glycinlösung und 0,05 *ccm* 1,45 m-Magnesiumchloridlösung. Natronlauge wird zugesetzt, um den p_H-Wert auf 9,0 bis 9,2 zu bringen, und das Ganze auf 8,0 *ccm* aufgefüllt. Die Hydrolyse erfolgt bei 25° ± 0,05°; nach bestimmten Zeiten entnimmt man Proben und bestimmt den anorganischen Phosphor. Es ergibt sich, daß für β-glycerinphosphorsaures Natrium, hexosediphosphorsaures Natrium oder

[1]) Journ. of Biol. Chem. 118, 341 (1937).

Benzylphosphorsäure und Propylphosphorsäure bei Phosphatasen aus verschiedenen Geweben differente Hydrolysenkurven gefunden werden. Der Ursprung der Phs. ist aber aus der Hydrolysekurve nicht bestimmbar. Chinaalkaloide üben keinen Einfluß auf die Phs.-Aktivität aus, dagegen hemmt 0,00125 Mol Quecksilberchlorid, was aber ebenfalls nicht spezifisch ist.

Taurocholsäure, Glykocholsäure, Desoxycholsäure und Dehydrocholsäure hemmen Nieren- und Knochenphosphatase stark, dagegen bleibt die Darmphosphatase unbeeinflußt. Das Alter der Extrakte, die Herstellungsart und die Herkunft scheinen hierbei keine Rolle zu spielen. Da nun auch andere Gewebsextrakte oder Blutserum die Aktivierung oder Hemmung nicht beeinflussen, ist durch das Verhalten der Phs. gegen Gallensäuren eine Unterscheidungsmöglichkeit gegeben.

Die von E. Abderhalden entdeckten Abwehrproteinasen gewinnen in letzter Zeit immer größere Bedeutung, da sie eine große Spezifität besitzen. Es sind bei den verschiedensten Erkrankungen in Blut und Harn Abwehrproteinasen gefunden worden, die die diagnostische Frage sehr gefördert haben. Auch bei Infektionskrankheiten konnten Abwehrfermente, die gegen das Eiweiß der infizierenden Bakterien gerichtet waren, nachgewiesen werden. Es lag nahe, die Spezifität der Abwehrproteinasen auch zur Unterscheidung der Frage nach der Herkunft des Harneiweißes bei Nephritis zu untersuchen. Dieser Arbeit hat sich Heinz Hartmann[1]) unterzogen, er kommt aber zu dem Resultat, daß die Reaktion hier nicht anwendbar ist, da das Harneiweiß nicht einheitlich ist.

Die Methodik der Bestimmung der Abwehrfermente gründete sich zuerst auf den Nachweis der bei dem Abbau freiwerdenden Aminosäuren. In ihren ersten Ausführungen war die Reaktion recht kompliziert und nicht sehr sicher. Man hat dann später versucht, an Stelle des Aminosäurennachweises eine interferometrische Bestimmung der Lösung durchzuführen. Becker[2]) hat diese Methodik einer Nachprüfung unterzogen und besonders in systematischer Weise die Fehlerquellen studiert, die bei der Beurteilung der Ablesung am Instrument zu Irrtümern Veranlassung geben könnten. Es wird dabei, zum Teil in Übereinstimmung mit anderen Autoren, gefunden, daß nicht nur die fermentative Abbautätigkeit zu einer Änderung des interferometrischen Wertes führt, sondern daß Infektion, Autolyse, Verdunstung und Quellung des Substrates als gänzlich unspezifische Vorgänge mitwirken. Dabei wird die Änderung des wirklichen Abbauwertes durch die oben angeführten Einflüsse nicht immer gleichsinnig im Hinblick auf eine Vermehrung gefunden, sondern kann zu einer Abnahme führen. Es ist daher nicht möglich, mit Hilfe des Interferometers den wirklichen Abbau näher zu bestimmen, da sich die einzelnen Fehlerquellen nicht abtrennen oder ausschließen lassen.

Eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung des Nachweises von Abwehrproteinasen im Harn hat neuerdings E. Abderhalden[3]) selbst gegeben. Emil Abderhalden hat vor mehr als einem

[1]) Fermentforschg. **15**, 183 (1936). — [2]) Ztschrft. ges. exper. Med. **100**, 533 (1937). — [3]) Fermentforschg. **15**, 93 (1936).

Jahrzehnt eine Reaktion beschrieben, mit deren Hilfe es gelingt, spezifische Abwehrfermente in Blut und Harn nachzuweisen. Unter Abwehrfermenten sind solche Proteasen zu verstehen, die gegen ganz spezifisch gebautes Eiweiß aus Körperorganen oder auch Tumoren eingestellt sind, und wobei man aus der Anwesenheit dieser Abwehrfermente in Harn oder Blut auf die Anwesenheit eines Tumors bzw. auf die Dysfunktion eines Organes rückschließen kann. Die zuerst beschriebene Methodik verlangte eine Dialyse des Substrates. Serum oder Harn, und war infolgedessen sehr umständlich und zeitraubend. Es ist dem Autor[1]) nun gelungen, eine Vereinfachung der ganzen Reaktion zu erzielen, wodurch sie für praktische Zwecke brauchbar gemacht worden ist. Insbesondere ist es gelungen, das früher übliche Kochen in Reagensgläsern über der freien Bunsenflamme durch ein Erwärmen einer größeren Zahl von Proben in einem Heizschrank bei 100° zu ersetzen.

An speziellen Apparaten werden gebraucht: Ein Wärmeschrank von Heraeus, runde Form, der auf 100° eingestellt ist; zwei kleine Metallgestelle, in welche die zur Reaktion benötigten speziellen Reagensgläser eingehängt werden. Die Reagensgläser sind etwa 53 *mm* lang, haben einen äußeren Durchmesser von 11—12 *mm*, einen inneren Durchmesser von etwa 10 *mm* und sind oben mit einem Schliffstopfen versehen, wozu am besten Normalschliffe verwendet werden. Obwohl die äußere Form der Gläser und auch die Glassorte gleich ist, ist es notwendig, diese Gläser genau zu testen, d. h. mit ihnen wiederholt mit Glykokoll-, Alanin- oder Peptonlösungen unter den Versuchsbedingungen eine Ninhydrinreaktion anzustellen und dabei nur diese Gläser zu verwenden, die einen gleichmäßigen Ausfall der Reaktion zeigen. Es ist von uns beobachtet worden, daß die Reaktion desto gleichmäßiger ausfällt, je länger die Gläser in Benutzung sind, und es ist auch zu empfehlen, die kleinen Metallgestelle, die an und für sich 12 Röhrchen fassen, mit höchstens 6 Gläsern zu besetzen, weil die Proben, die in der Nähe der Metallwand stehen, gewöhnlich dunkler ausfallen. Um ungleichmäßige Wärmestrahlung im Schrank zu verhindern oder abzuschwächen, kann er innen mit weißer Asbestpappe ausgekleidet werden. Das Prinzip des Nachweises der Abwehrfermente gründet sich auf den Nachweis von Aminosäuren, die durch die Abwehrfermente aus dem Substrateiweiß abgespalten werden. Das Substrat selbst wird entweder aus Placenta zum Nachweis der Gravidität oder aus menschlichen Tumoren gewonnen, deren Vorhandensein nachgewiesen werden soll. Es ist dann so, daß ein Patient mit einem Magentumor nur das Substrat aus Magentumor abbaut, d. h. die Ninhydrinreaktion fällt dann positiv aus, während andere Substrate, z. B. aus Bronchialcarcinomen, nicht abgebaut werden. Auch zum Nachweis von Metastasen ist der Nachweis geeignet.

Dadurch, daß zur Reaktion Harn verwendet werden kann, ist die Reaktion leicht ausführbar; sie kann und muß sicherheitshalber öfters wiederholt werden. Die Harnmenge, die jeweils zum Versuch genommen wird, ist abhängig von der Harnkonzentration, und die nötige

[1]) Fermentforschg. **15**, 93 (1936); **15**, 348 (1937); **16**, 263 (1940).

Harnmenge wird jeweils in einem Vorversuch festgestellt. Dazu nimmt man jeweils 0,5 *ccm* neutralisierten und filtrierten Harn + 0,1 *ccm* ½%ige Ninhydrinlösung, stellt die Ansätze in den Wärmeschrank bei 100° und beobachtet, nach welcher Zeit eine Farbe auftritt, die teilweise nicht immer rein blau ist, was aber für die Beurteilung der Reaktion ohne Bedeutung ist. Tritt innerhalb 4 Min. eine sichtbare Reaktion auf, so werden zum eigentlichen Ansatz 10 *ccm* Harn mit 10 *ccm* Aceton gefällt; die Ninhydrinreaktion wird nachher mit 1%iger Lösung ausgeführt. Dauert es 5—8 Min., bis im Vorversuch eine Farbe auftritt, so fällt man ebenfalls 10 *ccm* Harn mit 10 *ccm* Aceton und führt die Reaktion mit 2%iger Ninhydrinlösung aus. Vergehen mehr als 9 Min., so müssen 15—20 *ccm* Harn mit der gleichen Menge Aceton gefällt werden; zum eigentlichen Versuch muß 3%ige Ninhydrinlösung genommen werden. Die Grenzen dieses Vorversuches sind natürlich nicht streng zu nehmen, und es kann in extremen Fällen mehr oder weniger Harn genommen werden.

Der eigentliche Versuch gestaltet sich folgendermaßen: Prinzipiell soll möglichst frischer Morgenharn genommen werden, der zuerst gegen Lackmuspapier neutralisiert und filtriert wird. Entsprechend dem Ausfall der Vorprobe nimmt man nun z. B. 10 *ccm* Harn und fällt sie mit der gleichen Menge Aceton für jede Reaktion. D. h. wenn man mehrere Substrate ansetzen will, muß man ein Vielfaches einschließlich der Kontrolle nehmen. Der mehr oder weniger große Niederschlag setzt sich bald zu Boden; man spült ihn in ein Zentrifugenglas, zentrifugiert ab, gießt das überstehende Aceton ab, trocknet die Wände mit Fließpapier sorgfältig ab und nimmt den Niederschlag mit einer entsprechenden Menge Kochsalzlösung — für je 10 *ccm* Harn 3 *ccm* — auf.

In der Zwischenzeit bereitet man eine Anzahl Zentrifugengläser vor, die mit den zur Verwendung kommenden Substraten beschickt werden, einschließlich eines Gläschens, das ohne Substrat als Kontrolle dient. In alle Gläschen kommen nun 3 *ccm* der Niederschlag-Kochsalzaufschwemmung, das Substrat wird möglichst fein verteilt, die Gläschen werden verschlossen und für 16—20 Stdn. in einen Brutschrank von 37° gestellt. Nach dieser Zeit wird zentrifugiert und die überstehende Lösung filtriert; zur Bestimmung gibt man je 0,5 *ccm* in die kleinen Reagensgläser, die vorher mit je 0,1 *ccm* der im Vorversuch bestimmten Ninhydrinlösung beschickt waren. Es ist notwendig, daß sowohl die Ninhydrinlösung als auch die Substratlösung genauestens abgemessen wird. Diese Ansätze kommen nun in den Wärmeschrank von 90—100° und man beobachtet, bis der erste bläuliche Farbton erscheint, worauf die Proben sofort herausgenommen werden. Außerhalb des Ofens dunkeln sie noch nach, und die Ablesung kann erst nach vollständigem Abkühlen erfolgen. Alle jene Proben, deren Farbe tiefer ist als die der Kontrolle, werden als positiv bezeichnet, Proben, die gleich dunkel oder heller sind, als negativ. Bei den positiven Proben unterscheidet man zwischen schwach bis stark positiv.

Es ist unmöglich, an Hand eines kurzen Referates die an sich schwierige Methode eingehend zu schildern. Aus eigenen Erfahrungen kann geraten werden, sich in dem Laboratorium des Autors über die Methodik

genauestens zu orientieren. Besonders die Herstellung der Substrate muß praktisch erlernt werden. Hierbei kommt es besonders darauf an, daß möglichst reines Tumoreiweiß gewonnen wird und daß die wiederholt ausgekochten Substrate keine Ninhydrinreaktion geben, was ständig genauestens kontrolliert werden muß.

Bekanntlich kann man die Wirkung dehydrierender Fermente nach T. Thunberg und A. Bertho durch Messung der Methylenblauentfärbung sehr gut ermitteln. Allerdings war es bis jetzt nur möglich, die Entfärbungszeit zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf die Fermentkonzentration zu ziehen. H. J. Pistor[1]) beschreibt nun einen einfachen und handlichen Apparat, mit dem die Entfärbung laufend gemessen werden kann. Der Apparat ist den Röhrchen nach Thunberg nachgebildet mit dem Unterschied, daß er unten in einem planparallelen Trog endet, der unmittelbar in das Stufenphotometer von Zeiss eingesetzt werden kann. So ist es möglich, die Entfärbung laufend zu messen, und zwar nicht nur subjektiv nach dem Grad der Entfärbung, sondern genau durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten. Die Messung erfolgt mit dem Filter S 53, die Konstruktion der Röhre und die Anbringung auf einem Schüttelgestell müssen im Original an Hand der Zeichnungen nachgesehen werden.

Schließlich ist noch ein Verfahren beschrieben worden, welches zur Anreicherung von Fermenten unter äußerst schonenden Bedingungen verwendbar sein dürfte. Es handelt sich um die Zerschäumungsanalyse, die von Wo. Ostwald und A. Siehr[2]) beschrieben worden ist. Die Konstruktion des Apparates muß im Original nachgesehen werden. Im Prinzip handelt es sich um folgendes: Ein weites Glasrohr ist unten durch eine Schott-Fritte abgeschlossen und dann so stark verjüngt, daß ein Schlauch darübergezogen werden kann. Das obere Ende des weiten Glasrohres ist umgebogen und endigt in einem Trichter, der seinerseits durch Schlauch, Hahn und Glasrohr mit dem unteren Teil des weiten Rohres in Verbindung steht. Wird jetzt durch die Fritte Luft durch den Apparat geblasen, so durchsetzt sie die über der Fritte befindliche Flüssigkeit in sehr feinen Blasen, erzeugt einen Schaum, der in dem weiten Rohr hochsteigt und schließlich in den Trichter gedrückt wird. In dem Trichter findet eine Trennung des Schaumes von der mitgerissenen Flüssigkeit statt, die durch den Schlauch usw. wieder auf die Fritte zurückfließt. Dadurch wird erreicht, daß die Flüssigkeit von neuem zerschäumt und dem Entschäumungseffekt von neuem unterworfen wird. Die Versuche haben ergeben, daß sich Kolloide in dem Schaum anreichern, der mitunter fast ganz trocken ist. Von einem Kaliumstearatsol wurde eine 21,6fache, von einem Natriumlauratsol eine 7,5fache und von einem Natriumoleatsol eine 1.7fache Anreicherung erzielt. Auch bei eiweißhaltigen Fruchtsäften fand sich in dem Spumat immer mehr Eiweiß als in der zurückbleibenden Flüssigkeit. Da zum Durchströmen der Flüssigkeit indifferente Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure oder auch reaktionsfähige Gase,

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **246**, 248 (1937). — [2]) Kolloid-Ztschrft. **79**, 11 (1937); vgl. auch A. Siehr, Kolloid-Ztschrft. **77**, 251 (1936).

wie Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak benutzt werden können, läßt sich die Zerschäumung gleichzeitig mit einer chemischen Reaktion verbinden oder erfolgt unter sehr schonenden Bedingungen. Es ist sehr leicht möglich, daß sich dieses Verfahren zur Anreicherung empfindlicher Fermente benutzen läßt.

Eine relativ einfache Bestimmung von Cytochrom C wird von A. Fujita, T. Hata, I. Numata und M. Ajisaka[1]) angegeben, die auf folgendem Prinzip beruht: Das Cytochrom wird aus dem Gewebe mit Schwefelsäure und Ammoniak extrahiert. Durch Zusatz von geeigneten Mengen Ammoniumsulfat und Erwärmen wird das Hämoglobin vollständig entfernt. Auf Zusatz von Aceton zu dieser Lösung sammelt sich das Cytochrom in einer Zwischenschicht, aus der es in Natronlauge vollkommen unter gleichzeitiger Oxydation löslich ist. Durch Hydrosulfitzusatz wird es in die reduzierte Form umgewandelt; durch Bestimmung des Extinktionswertes für beide Formen bei 550 mμ kann der Gehalt berechnet werden. Dadurch werden etwa vorhandene nicht oxydoreduktive Farbstoffe und auch Trübungen belanglos.

Reagenzien: n-Schwefelsäure; 2 n-Ammoniak; 50%ige Ammoniumsulfatlösung; Aceton; 25%ige Ammoniumsulfatlösung; 0,1 n-Natronlauge; n-Natronlauge; Natriumhydrogensulfit.

Ausführung: Man nimmt z. B. 8 *g* Gewebe (oder ein Vielfaches), zerreibt sie im Mörser mit Glaspulver unter Zusatz von 2 *ccm* Wasser, setzt dann 10 *ccm* n-Schwefelsäure zu, mengt gründlich, dann setzt man noch 4 *ccm* 2 n-Ammoniaklösung zu und zentrifugiert nach kurzem Stehen. Die Flüssigkeit entspricht einem Gewebeextrakt 1:3, sie ist meist bräunlich und trüb. Außer den Banden von Cytochrom C findet man spektroskopisch auch Hämatinbanden. Zum Filtrat gibt man das gleiche Volumen 50%iger Ammoniumsulfatlösung, läßt nach dem Mischen 10 Min. in einem Wasserbad von 55° stehen und filtriert. Zentrifugieren ist zwecklos. Eine abgemessene Menge von a *ccm* Filtrat wird in einen Meßzylinder gebracht, das doppelte Volumen Aceton zugesetzt und gut gemischt. Nach einigem Stehen erscheinen drei Schichten: oben ist Aceton, die untere Schicht ist Ammoniumsulfatlösung, das Cytochrom sammelt sich in einer Zwischenschicht. Die obere und die untere Schicht werden möglichst weitgehend entfernt, die Zwischenschicht wird quantitativ in ein Zentrifugenglas gebracht, wo sie nach dem Zentrifugieren als „scheibenartige Masse" erscheint. Jetzt entfernt man die Ober- und die Unterschicht möglichst vollkommen und wiederholt, falls sich viel Adrenalin oder adrenalinartige Substanzen in den Extrakten befinden, denselben Vorgang nochmals mit 25%iger Ammoniumsulfatlösung. Hat man mit mehreren Zentrifugengläsern gearbeitet, so sammelt man die „Scheiben" in einem Glas, löst in 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und zentrifugiert wieder. Ist die überstehende Flüssigkeit nicht klar, so setzt man noch weitere 3 *ccm* n-Natronlauge zu. Durch Zusatz von 2 *ccm* Aceton wird ein Niederschlag erzeugt, der abzentrifugiert, nochmals in 1 *ccm* n-Natronlauge gelöst und mit 0,5 *ccm* Aceton gefällt wird. Die überstehende Flüssigkeit wird wieder

[1]) Biochem. Ztschrft. **301**, 376 (1939).

abgegossen und mit der ersten vereinigt; wenn nötig, wird der Vorgang nochmals wiederholt. Aus den vereinigten Acetonlösungen wird das Aceton im Vakuum beseitigt und so viel Wasser zugesetzt, daß die Endkonzentration etwa 0,2 normal an Natronlauge ist. Löst sich die „Scheibe" klar in 0,1 n-Natronlauge, so gibt man nur 3,0 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zu und darauf 2 *ccm* Aceton. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag nochmals in 1,0 *ccm* 0,1 n-Natronlauge gelöst, mit 0,5 *ccm* Aceton gefällt und das gleiche nochmals wiederholt. Die vereinigten Acetonlösungen verdampft man im Vakuum und versetzt den Rückstand mit n-Natronlauge und Wasser, so daß man schließlich eine Lösung erhält, die 0,2 normal an Natronlauge ist. Das Flüssigkeitsvolumen sei jetzt b *ccm*. Falls die Flüssigkeit trüb ist, wird nochmals zentrifugiert, das Cytochrom liegt hier vollständig oxydiert vor. Die Lösung wird in eine Küvette gebracht und im Pulfrich-Photometer (Filter S 55) gemessen, die Extinktion sei E_o. Dann gibt man wenig Natriumhydrogensulfit hinzu, mischt wieder, die Extinktion sei jetzt E_r. Durch erneuten Zusatz von Hydrogensulfit prüft man, ob die Reduktion vollständig war. Der Cytochromgehalt in Milligrammprozenten errechnet sich nach der Formel

$$x = (E_r - E_o) . 239 . \frac{6\,b}{a}.$$

Sind außer Cytochrom keine absorbierenden Substanzen anwesend, so läßt sich der Cytochromgehalt auch nach der Formel $x' = E_r . 104 . \frac{6\,b}{a}$ berechnen. K. Hinsberg.

Hormone. Für die Bestimmung des Insulins sind wir heute immer noch auf den biologischen Test angewiesen. Die jodometrische Bestimmung, die von anderer Seite vorgeschlagen worden ist, wird von H. Jensen[1]) abgelehnt, da sie ungenau ist. Der Autor meint, daß sie wegen der Proteidnatur des Hormons immer ungenau bleiben wird.

Auch für die Leberextraktprüfung ist bis jetzt nur das Tierexperiment bekannt. O. Schales[2]) veröffentlicht nun einen Versuch, um aus einfachen analytischen Daten etwas über die Wirkung dieser Extrakte sagen zu können. Er gewinnt aus verschiedenen Präparaten einen Niederschlag, der in 70%igem Alkohol löslich und in 90%igem Alkohol unlöslich ist und die aktive Substanz enthält. Man gibt z. B. zu 13,5 *ccm* 96%igem Alkohol 5 *ccm* eines Handelspräparates, läßt 5 Stdn. im Eisschrank stehen, zentrifugiert und gießt in ein anderes Zentrifugenglas ab. Durch weiteren Zusatz von Alkohol füllt man bis auf 90% Alkohol auf, wozu etwa 63 *ccm* gebraucht werden. Über Nacht setzt sich im Eisschrank ein Niederschlag ab, der abgeschleudert und im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Es ist ein weißes bis gelbliches hygroskopisches Pulver, dessen Menge durch Wägung festgestellt wird. In diesem Niederschlag wird erstens der Aschegehalt, zweitens der organische Rest und drittens der Stickstoffgehalt des organischen Restes bestimmt. Untersucht wurden 8 Präparate, davon Nr. 1—5 normal, Nr. 6—8 forte. Das Analysenergebnis war folgendes:

[1]) Nature **143**, 686 (1939). — [2]) Klin. Wochenschrift **16**, 277 (1937).

Präparat Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Menge der wirksamen Fraktion in *mg* je *ccm* Extrakt	8,0	20,4	43,9	26,7	35,0	24,3	49,8	64,2
Asche in %	25,5	18,2	15,8	10,6	7,7	6,4	11,2	2,6
Organischer Rest in *mg* je *ccm*	6,1	16,7	37,0	23,9	32,3	22,7	44,2	62,5
N-Gehalt in % des organischen Restes . . .	13,21	9,20	7,07	10,94	8,82	13,32	12,38	12,47

Bei Normalpräparaten zeigt sich ein Stickstoffgehalt von 7—11% mit Ausnahme des Präparates Nr. 1, das auch im biologischen Test stärker wirksam war. Die konz. Präparate hatten einen Stickstoffgehalt von 12,4—13,3%. Das von H. D. Dakin und R. West isolierte reinste Präparat enthält 15,3% Stickstoff. Unter Bezug auf diese Zahl läßt sich der maximale Gehalt an wirksamer Substanz aus den obigen Stickstoffanalysen berechnen; da nach Dakin und West 80 *mg* ihrer Substanz eine optimale Reticulocytose hervorrufen, errechnet Schales für seine Proben folgende Werte:

Extrakt Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Höchstgehalt an Normalsubstanz in *mg* je *ccm*	5,27	10,40	17,1	17,1	18,6	19,8	35,8	50,9
Mindestmenge, die zu maximaler Reticulocytose notwendig ist, in *ccm*	15,1	8	4,7	4,7	4,3	4	2,2	1,6

Theelin (amerikanische Bezeichnung für Oestron) kann durch Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure als Farbstoff leicht nachgewiesen werden. Der Vergleich erfolgt mit β-Naphthol, welches ebenfalls mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt wird. Diese Reaktion von W. Zimmermann[1]) ist spezifisch für Ketone und wird auch von Progesteron und Androsteron, nicht aber von Theelol gegeben. M. J. Schmulowitz und H. B. Wylie[2]) geben zur Bestimmung folgende Anleitung:

Reagenzien. 4,5 *g* Sulfanilsäure, in 500 *ccm* Wasser gelöst unter Zusatz von 45 *ccm* konz. Salzsäure. Natriumnitritlösung 5%ig. Sodalösung 1,1%ig. Natronlauge 10%ig. β-Naphthol 0,01%ig, zum Versuch 10fach verdünnt. Das Diazoreagens wird unmittelbar vor dem Versuch hergestellt, indem man 1,5 *ccm* der Sulfanilsäurelösung und 1,5 *ccm* Natriumnitritlösung in einem Meßkolben 5 Min. in Eis kühlt, dann weitere 6 *ccm* Nitritlösung zugibt, nochmals 5 Min. kühlt und dann auf 50 *ccm* auffüllt. Zum Gebrauch soll die Lösung mindestens $^1/_4$ Stde., höchstens 24 Stdn. alt sein.

Ausführung. Theelin wird in Wasser gelöst und mit 0,1 n-Salzsäure neutralisiert; danach wird die Lösung so eingestellt, daß sie 50 Ratten-

[1]) Klin. Wochenschrift **17**, 1103 (1938); Ztschrft. f. physiol Chem. **233**, 257 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 415 (1936).

einheiten (RE) je Kubikzentimeter enthält. Zu einer abgemessenen Menge Wasser gibt man 5 *ccm* Sodalösung und 2 *ccm* Diazogemisch und nach genau 30 Sek. eine abgemessene Menge Theelin und 0,5 *ccm* Natronlauge. Gleichzeitig wird 1 *ccm* β-Naphthollösung wie oben beschrieben behandelt, sodann wird nach 3—5 Min. die Farbe mit der Hormonlösung verglichen. Der Zusatz der Natronlauge bewirkt, daß die braune Theelinfarbe verschwindet und ein Vergleich mit der β-Naphthollösung möglich ist. Die Farbe ist 1 Stde. beständig, von 5 bis 50 RE ist das Beersche Gesetz gültig. Ein nicht unbeträchtlicher Leerwert muß bei der Bestimmung in Rechnung gesetzt werden.

Über die colorimetrische Bestimmung von Urinoestrin haben G. Pincus, G. Wheeler, G. Young und P. A. Zahl[1]) vergleichende Bestimmungen angestellt.

1. Nach S. L. Cohen und G. F. Marrian[2]). Der getrocknete Hormonextrakt wird in 2 *ccm* Phenolsulfosäurereagens 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, dann 1 Min. in Eiswasser gekühlt und mit 5%iger Schwefelsäure auf 4 *ccm* aufgefüllt, gemischt, wieder in Eis gekühlt und colorimetriert. Das Farbmaximum erscheint 10 Min. nach dem Mischen und bleibt 10 Min. konstant. Zuverlässige Werte treten erst vom 6. Schwangerschaftsmonat an auf, vorher sind sie zu hoch, weil farbgebende inaktive Stoffe mitbestimmt werden. Eine rohe Korrektur für das inaktive Material kann unter der Annahme durchgeführt werden, daß es eine kontinuierlich steigende Absorption zum violetten Ende hin hat; die so interpolierte Extinktion zieht man ab. Kaninchenharn enthält nur inaktive Stoffe.

2. Nach G. F. Castland, R. K. Meyer, L. C. Miller und M. H. Ritz[3]) wird ebenfalls mit Phenolsulfosäure gekuppelt, aber im Glycerinbad auf 125° erhitzt. Diese Methode ist aber für unreine Hormonextrakte unbrauchbar.

3. Der von S. Goertz[4]) abgeänderte Benzoylchloridtest arbeitet mit sehr empfindlichen Lösungen. Die Methode ist zur Bestimmung von Oestron brauchbar, vorausgesetzt, daß keine störenden Stoffe vorhanden sind. Sie ist ebenso empfindlich wie die Phenolsulfosäuremethode, hat aber den Vorteil, daß keine trüben Lösungen erhalten werden. In vielen Fällen stimmen die Werte mit den unter 1. gefundenen überein, sind aber bei Kaninchenharn doppelt so hoch. Die Ausführung ist kurz folgende: Der Hormonextrakt wird in 2 *ccm* Chloroform gelöst und mit 1 *ccm* Zinkchlorid in 40%igem Eisessig und 1,5 *ccm* Benzoylchlorid in einem Wasserbad auf 70° erwärmt und dann mit dem Wasserbad abkühlen gelassen. Es wird mit Chloroform auf 5 *ccm* aufgefüllt und im Stufenphotometer mit Filter S 50 gemessen. Die durch Oestron erzeugte intensive rote Farbe ist stärker als mit Oestradiol.

4. Der von K. David[5]) für Oestriol angegebene Test ist nur für krystallisierte Hormone brauchbar, unbrauchbar dagegen in Extrakten, da immer dunkle Lösungen entstehen.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 253 (1936). — [2]) Biochem. Journ. **28**, 1603 (1934). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **109**, 213 (1935). — [4]) Biochem. Ztschrft. **273**, 396 (1934). — [5]) Acta brev. Neerl. **4**, 64 (1934).

R. Wagner[1]) prüft die chemische Schwangerschaftsdiagnose nach der Methode von J. P. Visscher und D. E. Bowman[2]).

Das Verfahren von Visscher und Bowman ist mehrfach mit positivem Erfolg nachgeprüft worden. Die Methodik ist bei C. Dolff[3]) und E. Wiesener[4]) beschrieben und wird von Wagner nicht angegeben. Die Nachprüfung ergab, daß in sehr vielen Fällen von einwandfrei festgestellter Gravidität die Reaktion im Harn negativ ausfiel, während sie wiederum bei Nichtgraviden oft positiv ist. Stellt man nach den Angaben des Autors die Ergebnisse nach den spezifischen Gewichten der Harne zusammen, so ergibt sich, daß die Reaktion immer positiv bei konz. Harnen ist. Auch dünne Harne, die künstlich konzentriert wurden, ergaben ein positives Ergebnis. Das chemische Verfahren soll demnach keinen brauchbaren Ersatz für die Reaktion nach S. Aschheim und B. Zondek[5]) darstellen.

Eine weitere Nachprüfung der Visscher-Bowmanschen Reaktion verdanken wir B. Ostadal[6]).

Er hat zuerst einige Hormonpräparate untersucht, um zu wissen, ob sich die betreffende Reaktion auf den Nachweis eines Hormons stützt, was aus den Originalangaben der Erfinder nicht ersichtlich ist. Ovarialhormone waren danach völlig negativ. Von Hypophysenvorderlappenhormonen wurden verschiedene Handelspräparate untersucht, und zwar reagierten positiv Prolan-Bayer, Pregnyl-Organon und Antelobin-Byla, negativ dagegen Movillan-Heisler. Die Reaktion kann demnach nicht auf ein Vorderlappenhormon zu beziehen sein, und es zeigte sich tatsächlich, daß nur den Präparaten zugesetzte Kohlenhydrate dafür verantwortlich waren. Die Schwangerschaftsreaktion gründet sich also auf einen Nachweis von Kohlenhydraten, die tatsächlich bei fortgeschrittener Schwangerschaft fast immer im Urin vorhanden sind. Das Ergebnis der Nachprüfung war folgendes:

Diagnose	Zahl	Positiv	Negativ	Fraglich
Gravide	66	26	23	17
Nicht Gravide . .	56	3	45	8

Aus diesen Zahlen zieht der Verfasser den Schluß, daß eine positive V-B-Reaktion mit 88% Sicherheit eine Gravidität anzeige, daß aber ein negatives Ergebnis für die Diagnose wertlos sei. Das Verfahren soll praktisch brauchbar sein.

Die antidiuretische Komponente des Hypophysenhinterlappens kann nach K. J. Anselmino und Friedrich Hoffmann[7]) durch Ultrafiltration abgetrennt und bestimmt werden. Die Ultrafilter werden hergestellt, indem man birnenförmige Porzellanfilter der Staatl.

[1]) Zentrbl. f. Gynäkol. **61**, 262 (1937). — [2]) Proc exper. Biol. and Med. **31**, 460 (1934). — [3]) Zentrbl. f. Gynäkol. **59**, 2901 (1935). — [4]) Zentrbl. f. Gynäkol. **60**, 1588 (1936). — [5]) Klin. Wochenschrft. **7**, 8 (1928). — [6]) Zentrbl. f. Gynäkol. **61**, 266 (1937); vgl. auch J. G. Menken, Deutsche med. Wochenschrift 1934, Nr. 48, S. 1837. — [7]) Klin. Wochenschrift **15**, 1750 (1937).

Porzellanmanufaktur in 8%ige Eisessigkollodiumlösung taucht, unter Drehen abtropfen läßt und 24 Stdn. wässert, um den Eisessig zu entfernen. Die so bereiteten Filter werden in die Serumlösung, die etwas angesäuert ist, eingetaucht und an ein Vakuum angeschlossen, bis $^2/_3$ der Außenflüssigkeit sich im Kolben befinden. Die Sulfosalicylsäureprobe muß in dem Ultrafiltrat negativ ausfallen. Die Auswertung der antidiuretischen Komponente erfolgt am Blasenfistelhund oder am Kaninchen nach W. Kestraneck, H. Molitor und E. P. Pick[1]) oder nach Anselmino und Hoffmann[2]).

Die Darstellung von Thyreoglobulin wurde von I. A. Smorodinzew und A. M. Feldt[3]) mit Hilfe von vier verschiedenen Methoden untersucht. 1. Durch Aussalzung mit halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung, 2. durch Ausflockung mit Essigsäure, 3. durch Ausflockung mit Alkohol, 4. durch Ausflockung mit Essigsäure und Halbsättigung des Filtrates mit Ammoniumsulfat. Die Reinheit der Präparate wurde durch ihren Stickstoff-, Jod- und Aschegehalt charakterisiert, und aus dem P-Gehalt berechnete man die beigemischten Nucleoproteide. Von den Präparaten 1—3 enthält das erste am meisten Thyreoglobulin, während 2 und 3 in steigendem Maße Nucleoproteide beigemischt enthalten. Das nach der vierten Methode dargestellte Präparat ist bei weitem am reinsten, enthält nur 0,007% P und keine Asche. Aus den Versuchen ergibt sich, daß natives Thyreoglobulin durch Essigsäure nicht ausgeflockt wird, wohl aber allmählich denaturiertes. In einer weiteren Arbeit untersuchten dieselben Autoren[4]) die physikalischen Konstanten des Thyreoglobulins. Der isoelektrische Punkt eines durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat zwischen 37 und 52% Sättigung erhaltenen Präparates, frei von Nucleoproteiden, lag beim p_H-Wert 4,5. Vier verschiedene Methoden (Kataphorese, Viscosität, Ausflockung durch Alkohol und Bestimmen der Koagulationstemperatur bei verschiedenen p_H-Werten) ergaben immer denselben Wert. Bei diesem p_H-Wert begann auch die Wanderung des Thyreoglobulins nach der Kathode. Es wurde weiter gefunden, daß 1 *g* Thyreoglobulin $10{,}5 \cdot 10^{-4}$ H-Ionen bindet, das Verbindungsgewicht ist 950, die Dissoziationskonstante $1{,}78 \cdot 10^{-3}$. Die Viscosität, nach Ostwald bestimmt, ist im isoelektrischen Punkt 1,0535.

Über die Mikrobestimmung des Thyroxinjods in der Thyreoidea von Neugeborenen haben W. W. Palmer, Jessica P. Leland und A. B. Gutman[5]) gearbeitet.

Die Extraktion erfolgt nach den Angaben von J. P. Leland und G. L. Foster[6]) bzw. G. L. Foster[7]). Die Jodbestimmung wird nach den Angaben von V. Trevorrow und G. J. Fashena[8]) ausgeführt.

Die bis zur Gewichtskonstanz bei 60° getrocknete Drüsensubstanz wird in Mengen von 25—50 *mg* genau gewogen und mit 4 *ccm* 2 n-Natronlauge

[1]) Biochem. Ztschrft. **164**, 34 (1925). — [2]) Arch. f. Gynäkol. **147**, 597 (1931). — [3]) Compt. rend. Doklady **16**, 51 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **101**, 365 (1937). — [4]) Compt. Rend. Doklady **14**, 365 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **103**, 3 (1938). — [5]) Journ. of. Biol. Chem. **125**, 615 (1938). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 165 (1932). — [7]) Journ. of Biol. Chem. **104**, 497 (1934). — [8]) Journ. of Biol. Chem. **110**, 29 (1935); **114**, 351 (1936).

in einem Bad von 2 n-Schwefelsäure 18 Stdn. hydrolysiert. Der Kolben hat unten eine Ausbuchtung von etwa 5 *ccm*, damit man später bei der Extraktion den Butylalkohol besser abpipettieren kann. Nach dem Abkühlen wird so viel Natronlauge zugefügt, daß die Ausbuchtung ganz mit Natronlauge gefüllt ist, und das Thyroxin mit zweimal der gleichen Menge Butylalkohol extrahiert. Der Alkohol wird jeweils nach der Extraktion in ein Zentrifugenglas gesaugt, dort mit derselben Menge n-Natronlauge wieder extrahiert, zentrifugiert und dann der Butylalkohol in einen Destillationskolben abgesaugt. Nachdem er im Vakuum vertrieben ist, löst man den alkalischen Rückstand in 10 *ccm* jodfreiem Wasser und setzt 1 *g* jodfreies Kaliumdichromat, 10 *mg* Cerisulfat und 10 *ccm* Chromschwefelsäure zu. Die Ränder des Glases werden mit destilliertem Wasser abgespült, dann erhitzt man langsam auf 195°. Nachdem auf 70° abgekühlt ist, gibt man 20 *ccm* Wasser zu und erhitzt wieder auf 195°. Nachdem auf 70° abgekühlt ist, spült man mit Hilfe von 125 *ccm* Wasser in den von Trevorrow und Fashena beschriebenen Destillationsapparat über, der sich gut zur Bestimmung von 1—12 *mg* Jod eignet. Bei größeren Mengen treten Verluste auf. Die Destillation erfolgt in gewöhnlicher Weise; das im Destillat enthaltene Jod wird mit Brom zu Jodat oxydiert; anschließend gibt man KJ und Stärke zu und titriert mit Thiosulfat.

J. Devine[1]) hat Beobachtungen bei der chemischen Bestimmung von Adrenalin bekanntgegeben.

Bis jetzt kann keine der bekannten Adrenalinbestimmungsmethoden Anspruch auf Spezifität erheben. Von den chemischen Methoden gebraucht eine die Oxydation des Adrenalins mit Jod zu einem roten Pigment, das aber auch aus anderen verwandten Substanzen gebildet werden kann, wie z. B. Dopa oder Epinin. Weiter wird die Reduktion von Folins Harnsäurereagens zu einer blauen Farbe benutzt. Eine befriedigende Übereinstimmung besteht aber nicht mit dem Blutdruckversuch. Es hat sich herausgestellt, daß der wesentlichste Fehler durch die Anwesenheit von Harnsäure und Ascorbinsäure bedingt ist. Der Autor gibt an, daß sich diese Fehler durch Zusatz von bekannten Mengen dieser Stoffe und Extrapolation der erhaltenen Kurve rechnerisch ausschalten lassen. Hierzu werden Beispiele gegeben. Da außerdem noch ein Catechinderivat vorkommen soll, sind die mit der colorimetrischen Methode nach Folin erhaltenen Werte nicht ausschließlich auf Adrenalin zu beziehen.

Von Kamala Bhagvat[2]) stammt eine enzymatische Adrenalinbestimmung.

Es wurde beobachtet, daß eine Oxydase, die aus Dolichos lablab hergestellt wird, die Eigenschaft besitzt, Adrenalin zu einer roten Substanz zu oxydieren, die colorimetrisch bestimmt werden kann. H. Blaschko, D. Richter und H. Schlossmann[3]) entdeckten kürzlich die Adrenalinoxydase auch in der Leber und Niere von Ratten, Kaninchen und Meerschweinchen. Zur Bestimmung in der Nebenniere extrahiert man die Drüsen von Hunden oder Affen mit 0,1 n-Salzsäure und koaguliert das

[1]) Biochem. Journ. **31**, 545 (1937). — [2]) Current Sci. **5**, 646 (1937). — [3]) Journ. of Physiol. **89**, 5 (1936).

Eiweiß nach Zusatz von 10%iger Natriumacetatlösung durch Hitze. Das Filtrat wird auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt; davon versetzt man 5,0 *ccm* mit 2 *ccm* 0,5 m-Phosphatpuffer vom p_H-Wert 6,0 und 3 Tropfen 1%igem Wasserstoffperoxyd und gibt 2 *ccm* der Enzymlösung dazu. Die Farbe entwickelt sich nach 1 Min. und kann colorimetrisch bestimmt werden. Der Vergleich mit der Adrenalinbestimmungsmethode durch Blutdruckmessung ergibt sehr gute Übereinstimmung.

S. J. Meltzer und C. M. Auer[1]) haben beobachtet, daß Epinephrine (Adrenaline) die Pupille viel stärker erweitern, wenn das Ganglion cervicale superior entfernt ist. J. M. Rogoff[2]) entdeckte, daß die Reaktionsfähigkeit der Pupille noch weiter gesteigert wird, wenn vor dem eigentlichen Testversuch den Versuchstieren (Katzen) zuerst intravenös, dann intraarteriell, sehr kleine und abnehmende Mengen Epinephrin gespritzt werden. Im allgemeinen lassen sich so Konzentrationen von 1:100 bis 500 Millionen erkennen. In einem Einzelfall gelang sogar der Nachweis bei einer Verdünnung von 1:1600 Millionen.

Ausführung. Bei Katzen wird einseitig eine Excision des Ganglion cervicale superior ausgeführt. Nach 5—6 Tagen bis zu 2 Wochen sind die Tiere gebrauchsfähig. Das Tier wird dann mit Urethan 0,75—1,0 *g* je Kilogramm peroral anästhesiert, eine Jugularis und eine Carotis freigelegt und mit einer losen Schlinge versehen. In Abständen von 5 Min. werden nun Epinephrinlösungen 0,1—1,0 *ccm* 1:1 bis 2 Millionen i.v. gespritzt, um eine deutliche Reaktion nach 6—15 Sek. auszulösen. Meist sind nicht mehr als 0,5 *ccm* nötig. Wenn jetzt eine 10fach kleinere Menge langsam in die Carotis gespritzt wird, erhält man die gleich starke Pupillenreaktion nach 2—4 Sek., die bleibt, wenn man bei wiederholter Injektion sogar nur 0,1—0,5 *ccm* einer Verdünnung 1:100—300 Millionen spritzt. Die maximale Empfindlichkeit bleibt eine Weile, nimmt aber dann ab. Man nimmt die Auswertung der Versuchslösung vor, sobald eine genügende Empfindlichkeit erzielt ist. Im allgemeinen reagiert die Iris am empfindlichsten, stellenweise ist aber die Nickhaut empfindlicher, besonders dann, wenn die Pupille von der Epinephrin-Injektion schon stark erweitert war. Da aber im Blut außer Epinephrin auch andere Stoffe die gleiche Reaktion auslösen können, ist in diesen Fällen die Darm- oder Uterusmethode vorzuziehen. K. Hinsberg.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Natrium in biologischen Flüssigkeiten veröffentlichen M. C. Darnell jun. und B. S. Walker[3]). Dieselbe beruht auf der Fällung des Natriums mit Uranyl-Zinkacetat und der Bildung einer beständigen Färbung durch Zusatz von Sulfosalicylsäure und Natriumacetat. Da diese Färbung aber nicht dem Beerschen Gesetz folgt, so geschieht ihre colorimetrische Auswertung aus dem Verhältnis von Dichte und Konzentration nach der Methode der kleinsten Quadrate. Der Berechnung ist die Gleichung

$$K = 0{,}889 - 0{,}1449\,L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zugrunde gelegt, in der K das Verhältnis Dichte zu Konzentration und L die Dichte bedeutet.

[1]) Americ. Journ. Physiol. **11**, 28 (1904). — [2]) Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**, 441 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 242 (1940).

An Reagenzien sind erforderlich: 1. Eine 20%ige Lösung von Trichloressigsäure, 2. eine Lösung von Uranyl-Zinkacetat. Dazu löst man einerseits 77 *g* Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2.2\,H_2O$ und 14 *ccm* Eisessig durch Erwärmen und Verreiben in Wasser und füllt auf 400 *ccm* auf. Andererseits löst man ebenso 231 *g* Zinkacetat $Zn(C_2H_3O_2).2\,H_2O$ und 7 *ccm* Eisessig in 400 *ccm* Wasser. Beide Lösungen gießt man zusammen und läßt sie ruhig in der Wärme stehen. Nach 24stündiger Aufbewahrung ist die Lösung gebrauchsfertig, muß aber vor dem Gebrauch stets frisch filtriert werden. 3. 95%iger Äthylalkohol. 4. Äthylacetat-Essigsäure zum Auswaschen. Man füllt 300 *ccm* Äthylacetat mit Eisessig zum Liter auf. 5. Eine 5%ige Lösung von Sulfosalicylsäure; 5 *ccm* der Lösung müssen gegen Phenolphthalein genau 17,25 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verbrauchen, da die Färbung von der richtigen Konzentration dieser Lösung abhängt. 6. Eine 10%ige Lösung von Natriumacetat $NaC_2H_3O_2.3\,H_2O$. 7. 6 n-Schwefelsäure sowie konz. Salpetersäure und 30%iges Wasserstoffsuperoxyd.

Zur allgemeinen Vorbereitung mischt man 1 *ccm* des Materials (Blut, Harn oder Cerebrospinalflüssigkeit) in einem Reagensglas mit 7 *ccm* Wasser, setzt 2 *ccm* 20%ige Trichloressigsäure hinzu, mischt gut durch und überläßt die Mischung 10 Min. der Ruhe. Darauf filtriert man durch ein aschefreies Filter und bringt 1 *ccm* des klaren Filtrates mit einer genau kalibrierten Pipette in ein konisches Zentrifugierglas von 15 *ccm* zur weiteren Behandlung mit dem Uranyl-Zinkacetat-Reagens.

Soll das Material auf nassem Wege zerstört werden, so gibt man davon 0,1 *ccm* in ein 15 *ccm*-Zentrifugierglas aus hitzebeständigem Glas, setzt 0,2 *ccm* 6 n-Schwefelsäure und 0,1 *ccm* konz. Salpetersäure hinzu und stellt auf 10 Min. in ein kochendes Wasserbad. Dann zerstört man endgültig über freier Flamme. Zur Beschleunigung kann man auch 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zusetzen und damit bis zur völligen Entfärbung fortfahren, es genügen meist 6 Tropfen. Nach beendigter Zerstörung läßt man 10 Min. abkühlen und fügt dann 0.9 *ccm* destilliertes Wasser hinzu. Nach Durchmischung ist die Flüssigkeit fertig zur Behandlung mit dem Uranyl-Zinkacetat-Reagens.

Auf 1 *ccm* der so vorbereiteten Probe setzt man 5 *ccm* des frisch filtrierten Uranyl-Zinkacetat-Reagenses zu und läßt es ½ Stde. oder länger einwirken. In Zwischenräumen von je 5 Min. setzt man siebenmal je 0,3 *ccm* Alkohol hinzu und mischt die Flüssigkeit nach jeder Zugabe gut durch. Die beiden letzten Zugaben dienen zum Reinigen der Glaswände; nach der letzten zentrifugiert man 10 Min. bei 2000 Umdrehungen, dekantiert die klare Flüssigkeit, kehrt das Glas um und läßt 5 Min. ablaufen. Man trocknet die Öffnung des Glases und rührt den Niederschlag durch Einblasen von Luft auf, dann wäscht man ihn, indem man in dünnem Strahl etwa 2 *ccm* der Äthylacetat-Eisessig-Mischung hinzugibt und die Glaswände auch mit dieser Lösung reinigt. Man zentrifugiert 10 Min., läßt die Waschflüssigkeit 5 Min. ablaufen und behandelt dann den Niederschlag mit 5 *ccm* Äther wie oben beschrieben. Nun zentrifugiert man 5 Min., läßt 1 Min. ablaufen und verdunstet dann den Äther an einem warmen Ort. Bei Harn muß der Phosphatniederschlag durch

Reiben mit einem Glasstab aufgerührt werden, wird aber sonst ebenso gewaschen.

Bei Blut und Cerebrospinalflüssigkeit löst man den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in 4—5 *ccm* Wasser und bringt die Lösung quantitativ in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Man verdünnt auf etwa 70 *ccm* und setzt dann der Reihe nach hinzu: 4 *ccm* der 5%igen Lösung von Sulfosalicylsäure, 4 *ccm* der 10%igen Natriumacetatlösung und dann Wasser bis zur Marke. Man mischt gründlich durch und bringt 15 *ccm* in das Mikrocolorimeter nach K. A. Evelyn[1]). Die Ablesung erfolgt unter Benutzung des 44 mμ-Filters. Das Instrument muß gegen eine Mischung von 4 *ccm* 5%iger Sulfosalicylsäure und 4 *ccm* 10%iger Natriumacetatlösung in 100 *ccm* Wasser auf 100 eingestellt sein. Die Ausrechnung erfolgt nach der Gleichung (1); der Natriumgehalt des Reagenses ist abzuziehen. Bei Harnen löst man den Niederschlag in 10 *ccm* Wasser, zentrifugiert das ungelöst bleibende, gelatinöse Uranylphosphat ab und bringt 5 *ccm* der klaren überstehenden Flüssigkeit in einen 50 *ccm*-Meßkolben, setzt 35 *ccm* Wasser hinzu und dann die Hälfte der obengenannten Mengen der Reagenzien. Nun füllt man zum Volumen auf und colorimetriert. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung

$$100\,(c-b)/v = mg \text{ Na in } 100 \text{ ccm Material} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

In dieser Gleichung bedeutet c die Konzentration des Natriums im Probeglas, b dieselbe in der Reagensmischung und v das Volumen des biologischen Materials.

Die Methode gibt nach den veröffentlichten Tabellen gute Werte mit einem Fehler unter 1%. W. Dehio.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Glutamin im Pflanzengewebe haben G. W. Pucher und H. B. Vickery[2]) ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Zunahme des Aminostickstoffs nach Überführung des Glutamins in Ammoniak und Pyrrolidoncarbonsäure unter bestimmten Bedingungen. Dieselbe soll kein Ersatz der Amid-Hydrolysemethode sein, sondern mehr eine für Glutamin spezifische Bestimmungsmethode darstellen, die man auch bei Gegenwart eines reichlichen Überschusses an Asparagin oder anderen Stoffen anwenden kann.

An Reagenzien sind dabei erforderlich: 1. Eine Pufferlösung vom p_H-Wert 8,5, bestehend aus einer Lösung von 4,957 *g* Kaliumdihydrogenphosphat und 12,167 *g* Borax im Liter. 2. eine 20%ige Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat. 3. Schwefelsäure, 1,2 n und 4 n. 4. eine 0,5 n-Lösung von Natriumhydrogencarbonat. 5. eine 10 n-Lauge und 6. 95—99%iges Äthylacetat.

Zur Herstellung der Pflanzenextrakte übergießt man 5 *g* der getrockneten und gepulverten Probe mit 80 *ccm* Wasser und erwärmt unter ständigem Umrühren 10 Min. lang auf 80° C. Man kühlt ab und führt die Mischung in ein graduiertes Zentrifugierglas von 100 *ccm* über, verdünnt bis zur Marke, mischt und zentrifugiert. Dann dekantiert man die Flüssigkeit durch Glaswolle und kann nun den Extrakt unter Toluol im Kühlschrank aufbewahren.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **115**, 63 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 27 (1940).

Zur Hydrolyse des Glutamins bringt man einen aliquoten Teil des Extraktes — gewöhnlich 10 *ccm* — in ein 200 × 25 *mm* großes Reagensglas und setzt 10 *ccm* der Pufferlösung hinzu. Die Mischung soll danach einen annähernden p_H-Wert von 6,5 besitzen. Das Reagensglas verschließt man leicht und stellt es auf 2 Stdn. in ein siedendes Wasserbad. Der dabei eintretende Verlust an Ammoniak ist bedeutungslos.

Die Extraktion der gebildeten Pyrrolidoncarbonsäure geschieht in einem modifizierten Widmark-Extraktionsapparat von 500 *ccm*, wie er von den Verfassern[1]) beschrieben worden ist. Man führt die hydrolysierte Flüssigkeit in die eine Flasche über, spült das Reagensglas mit 10 *ccm* der 20%igen Natriumsulfatlösung in die Flasche nach und bringt die Flüssigkeit durch Zugabe von 1,2 n-Schwefelsäure auf einen p_H-Wert von 2,4 (Fehlergrenze ± 0,2). Meistens genügt dabei ein Zusatz von 1,5 *ccm* der 1,2 n-Säure, doch muß die genaue Menge durch Versuche festgestellt werden. Nach Einstellung füllt man die Flüssigkeit auf 40 *ccm* auf. Die andere Flasche des Extraktionsapparates beschickt man mit 40 *ccm* der 0.5 n-Natriumhydrogencarbonatlösung, setzt eine genügende Menge Äthylacetat hinzu, verschließt und erhält den Apparat 18 Stdn. lang in Schwingungen von 144 Touren in der Stunde. Nach diesem Prozeß enthält die alkalische Flüssigkeit die Gesamtmenge der Pyrrolidoncarbonsäure aus dem Glutamin des Pflanzenextraktes zugleich mit Äpfel-, Citronensäure und anderen organischen Säuren sowie Spuren von Aminosäuren und anderen Substanzen. Nun saugt man die alkalische Flüssigkeit mit Hilfe der an der Destillationsflasche als Vakuumquelle angebrachten Pipette quantitativ ab, gibt noch zweimal in die Flasche je 5 *ccm* Wasser, schüttelt um und saugt auch diese ab. Man setzt 5 Tropfen Bromphenolblau hinzu und neutralisiert mit 4 n-Schwefelsäure. Darauf engt man die Flüssigkeit schnell im Vakuum auf 10 *ccm* ein, führt sie in einen 50 *ccm*-Meßkolben über und füllt zur Marke auf.

In dieser Flüssigkeit hydrolysiert man die Pyrrolidoncarbonsäure, indem man von ihr 15 *ccm* in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben gibt, 3 *ccm* konz. Salzsäure und einige Quarzstückchen hinzusetzt und den leicht verschlossenen Kolben 2 Stdn. lang in ein siedendes Wasserbad stellt oder ihn an einen Rückflußkühler anschließt und auf einer Heizplatte erhitzt. Dann engt man die Flüssigkeit innerhalb von 15 Min. auf 5 *ccm* ein, setzt 1 Tropfen Bromphenolblau hinzu, alkalisiert genau mit 10 n-Lauge und fügt dann 1 *ccm* Eisessig hinzu. Die angesäuerte Lösung bringt man in ein graduiertes Reagensglas von 15 *ccm* und füllt zur Marke auf, damit die Menge dem Originalvolumen vor der Hydrolyse entspricht. Den Aminostickstoff bestimmt man in aliquoten Teilen von je 5 *ccm* im Manometerapparat nach van Slyke. Die Zunahme ist äquivalent dem Glutamin-Aminostickstoff in der ursprünglichen Substanz und man kann den Glutamingehalt der trocknen Droge durch Multiplikation der gefundenen Zunahme mit 2000 erhalten.

Der Arbeit sind verschiedene Tabellen über erhaltene Resultate beigefügt. W. Dehio.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 656 (1939).

Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Dithionat.

Von

Rudolf Lang und **Hermann Kurtenacker.**

[Eingegangen am 27. Oktober 1941.]

Oxydationsmittel greifen Dithionat-Ion bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. In der Hitze erfolgt Einwirkung erst dann, wenn man so große Säurekonzentration verwendet, daß eine Spaltung des Dithionat-Ions in Sulfat und schweflige Säure stattfindet:

$$S_2O_6'' = SO_4'' + SO_2.$$

Nur die schweflige Säure und nicht das Dithionat-Ion selbst tritt mit dem Oxydationsmittel in Wechselwirkung[1]).

Bisher sind Oxydationsverfahren auf Grund der Umsetzungen mit Chlorat, Bromat oder Dichromat vorgeschlagen worden. Bei den Verfahren mit Chlorat[2]) und Bromat[3]) arbeitet man in stark salzsaurer Lösung, die wirksamen Oxydationsmittel sind also Chlor bzw. Brom, deren Überschuß in vorgelegter Kaliumjodidlösung aufgefangen und durch Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt wird. Die Bestimmungen werden in geeigneten Destillationsapparaten ausgeführt, bei dem Bromatverfahren muß der Luftsauerstoff ausgeschlossen werden.

Für das von S. Glasstone und A. Hickling[4]) vorgeschlagene Dichromatverfahren ist eine besondere Apparatur nicht notwendig, weil kein Gas entwickelt wird und Luftsauerstoff nicht stört. Man versetzt 25 *ccm* der zu untersuchenden Dithionatlösung mit 10 *ccm* 0,15 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 10 *ccm* etwa 10 n-Schwefelsäure und kocht 1 Stde. lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach dem Abkühlen gibt man einen Überschuß an Kaliumjodid zu und titriert das frei gewordene Jod mit 0,05 n-Thiosulfatlösung.

Das Verfahren soll nach zwei von Glasstone und Hickling mitgeteilten Beleganalysen sehr genaue Werte liefern. Bei unseren Versuchen

[1]) Vgl. J. A. Muller, Bull. Soc. chim. de France [4] 9, 183, 185 (1911); Don M. Yost und R. Pomeroy, Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 703 (1927). — [2]) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 300, Leipzig-Berlin (1924). — [3]) C. Mayr und I. Szentpály-Peyfuss, Ztschrft. f. anorg. Chem. 131, 203 (1923). — [4]) Journ. chem. Soc. London 1933, S. 5; vgl. diese Ztchrft. 98, 132 (1934).

ergaben sich aber immer zu hohe und außerdem ziemlich stark schwankende Resultate. Die Fehler sind darauf zurückzuführen, daß Dichromat in der heißen, stark sauren Lösung bereits selbst unter Sauerstoffentwicklung zu zerfallen beginnt. Der Verlust an Wirkungswert beträgt unter den Arbeitsbedingungen von Glasstone und Hickling etwa 0,3—0,6 *ccm* 0,1 n-Lösung. A. Fischer und W. Classen[1]) hatten schon vor Glasstone und Hickling versucht, Dithionat durch Oxydation mit Dichromat zu bestimmen. Sie gaben die Versuche aber wegen der auch von ihnen beobachteten Zersetzlichkeit des Dichromates auf.

Wir suchten nun nach anderen für die Dithionatbestimmung geeigneten Oxydationsmitteln. Permanganat, das Fischer und Classen ebenfalls schon in Betracht gezogen hatten, erwies sich, wie erwartet, wegen seiner besonders geringen Beständigkeit in heißer, stark saurer Lösung als völlig unbrauchbar. EisenIII-salz ist zwar titerbeständig, reagiert aber viel zu träge mit Schwefeldioxyd. CerIV-salz erleidet eine kleinere Einbuße an Wirkungswert als Dichromat, es reagiert aber verhältnismäßig langsam mit Schwefeldioxyd, so daß sich bei der Dithionatbestimmung beträchtliche Minderwerte ergeben.

Schließlich wurde in Vanadinsäure ein in jeder Hinsicht entsprechendes Reagens gefunden. Vanadinsäure ist auch bei langem Kochen in stark saurer Lösung vollkommen titerbeständig, das von Dithionat abgespaltene Schwefeldioxyd wird rasch und quantitativ oxydiert. Die Dithionatbestimmung kann durchgeführt werden, indem man entweder das entstandene VanadinIV-salz mit Permanganat titriert oder den Überschuß an Vanadinsäure mit EisenII-salz zurückmißt.

Bei der ersten Arbeitsweise dient Vanadinsäure nur als Zwischenoxydationsmittel, denn der reduzierte Anteil wird während der Titration mit Permanganat wieder in die ursprüngliche Form zurückgeführt. Der genaue Gehalt der Vanadinsäurelösung muß also nicht bekannt sein, man kommt mit Permanganat als einziger Maßflüssigkeit aus. Nach der Gleichung:

$$5\,S_2O_6'' + 2\,MnO_4' + 2\,H_2O = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 10\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot}$$

entsprechen 1000 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung (die 0,02 Mole $KMnO_4$ enthalten) 0,05 Molen S_2O_6''. Mit Hilfe des Vanadinsäure-Permanganatverfahrens ist es zum ersten Male möglich, Dithionat direkt zu bestimmen, denn bei allen bisher bekannten maßanalytischen Methoden findet man den Dithionatgehalt aus Differenzen.

Das Vanadinsäure-EisenII-salzverfahren ist auch ein Differenzverfahren, bei dem der Titer der Vanadinsäurelösung genau bekannt sein muß. Man wird diese Arbeitsweise dort anwenden, wo die Titration mit Permanganat aus irgendwelchen Gründen versagt.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 198 (1922); vgl. diese Ztschrft. **86**, 381 (1931).

Das Vanadinsäureverfahren gibt nach den durchgeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate. Von den verschiedenen Schwefelverbindungen stört Sulfat gar nicht, denn die Bestimmung erfolgt ja in stark schwefelsaurer Lösung. Andere Schwefelverbindungen (Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Polythionat, Hyposulfit) werden unschädlich gemacht, indem man sie zunächst in Sulfat überführt. Dies gelingt durch Behandeln mit Permanganat in alkalischer Lösung, während sich die ebenfalls in Betracht gezogene Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd als unbrauchbar erwiesen hat.

Chlor-Ionen stören (bei der zweiten Arbeitsweise) nur, wenn sie in großer Konzentration zugegen sind, Brom- und Jod-Ionen müssen dagegen vor der Bestimmung entfernt werden.

Nachstehend die Einzelheiten der durchgeführten Versuche.

Versuche.

Verwendetes Dithionat. Sämtliche Versuche wurden mit Natriumdithionat ausgeführt, das man in bekannter Weise[1]) aus Mangandioxyd und Schwefeldioxyd über Bariumdithionat als Zwischenprodukt herstellte. Das durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigte Salz bestand aus schönen, einheitlichen, in Wasser vollkommen klar löslichen Krystallen. Bei der qualitativen Prüfung erwies sich das Salz als frei von Mangan, Barium, Sulfat, Sulfit und anderen hier in Betracht kommenden Verunreinigungen.

Zur quantitativen Gehaltsprüfung wurde das Salz nach F. M. Litterscheid und H. Löwenheim[2]) in einem Platintiegel zur schwachen Rotglut erhitzt. Der aus Natriumsulfat bestehende Rückstand wurde gewogen. 0,2436 bzw. 0,2421 *g* Natriumdithionat gaben 0,1416 bzw. 0,1409 *g* Na_2SO_4, berechnet 0,1428 bzw. 0,1420 *g*. Demnach enthielt das Präparat 99,11 bzw. 99,17% $Na_2S_2O_6 . 2\,H_2O$. Der Rest dürfte anhaftende Feuchtigkeit sein.

Von diesem Salz stellten wir durch Auflösen von 12,108 *g* ($= {}^1/_{20}$Mol) ungefähr 0,1 n-Lösungen her, deren genauer Gehalt bestimmt wurde, indem man eine gemessene Menge der Lösung im Platintiegel eindampfte, den Rückstand glühte und wog. In den Tabellen sind die Volumina der Dithionatlösung stets in Kubikzentimetern von genau 0,1 n-Lösungen angegeben.

Versuche mit Dichromat, Permanganat, EisenIII- und CerIV-salz.

10—20 *ccm* 0,17 n-Kaliumdichromatlösung wurden mit 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 45 *ccm* verdünnt.

[1]) Vgl. z. B. L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, I, 2. Aufl., S. 98 u. 326 (1921). — [2]) Chem. Ztg. 48, 881 (1924); vgl. diese Ztschrft. 68, 177 (1926).

Dann erhitzte man im lose verschlossenen Titrierkolben und erhielt 1 Stde. lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers im schwachen Sieden. Nach dem Abkühlen wurde das verbliebene Dichromat mit EisenII-salzlösung gegen Diphenylamin als Indikator titriert. Der ursprüngliche Wirkungswert der Dichromatlösung wurde ebenfalls durch Titration mit EisenII-salzlösung festgestellt.

Versuchsergebnisse: Ursprünglicher Verbrauch 16,98, 33,99, 25,49 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung, Verbrauch nach dem Kochen 16,32, 33,36, 25,11 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung.

Die Dichromatlösung erleidet also während des Kochens in der sauren Lösung eine sehr deutliche und außerdem nicht ganz regelmäßige Abnahme an Wirkungswert. Bei der Dithionatbestimmung ergeben sich demnach zu hohe Resultate.

Permanganat ist viel unbeständiger als Dichromat. 25,0 *ccm* $KMnO_4$-Lösung (entsprechend 35,27 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung) wurden mit 25 *ccm* Wasser und 50 *ccm* 10 n-Schwefelsäure versetzt und 1 Stde. im gelinden Sieden erhalten. Nach etwa 10 Min. tritt unter Gasentwicklung starke Abscheidung von manganiger Säure auf. Nach einstündigem Kochen war die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit farblos. Man ließ abkühlen, versetzte mit Überschuß an EisenIII-sulfatlösung und titrierte nach Auflösen des Niederschlages mit Permanganat zurück. Im ganzen wurden in zwei Versuchen 7,08 bzw. 9,18 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung verbraucht. Permanganat war also nach dem Erhitzen überhaupt nicht mehr vorhanden. Selbst ein Teil des vierwertigen Mangans hatte sich weiter zersetzt.

Beim Kochen von Dithionat mit stark saurer EisenIII-salzlösung entweicht das vom Dithionat abgespaltene Schwefeldioxyd fast vollständig, bevor es mit dem Eisensalz in Wechselwirkung tritt. Wir erhitzten 9,92 *ccm* 0,1 n-Natriumdithionatlösung mit 20—30 *ccm* 0,2 n-$Fe_2(SO_4)_3$-Lösung und 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure bzw. 30—40 *ccm* konz. Salzsäure 20 Min. lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene EisenII-salz mit 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung gegen Ferroin als Indikator titriert. In all n Fällen wurden nur 1—2 *ccm* 0,1 n-CerIV-Lösung verbraucht statt 9,92 *ccm*, die bei quantitativer Umsetzung zu erwarten wären. Die späteren Versuche mit Vanadat zeigen, daß der Zerfall des Dithionates unter den hier angewendeten Bedingungen vollständig ist. Wir stellten auch Versuche unter Zusatz von Kupfersulfat (5 *ccm* n-$CuSO_4$-Lösung) an, um zu prüfen, ob dieses die Reaktion zwischen EisenIII-salz und schwefliger Säure katalysiert und dadurch eine Verbesserung der Dithionatwerte bewirkt. Der Verbrauch an CerIV-sulfat blieb aber unverändert, eine Katalyse tritt also nicht ein.

Zu den Versuchen mit CerIV-salz diente eine ungefähr 0,1 n-Lösung von CerIV-sulfat, deren genauer Wirkungswert nach dem Ver-

fahren von N. H. Furman und J. H. Wallace[1]) gegen eine Thiosulfatlösung von bekanntem Normalfaktor festgestellt wurde. Nach diesem Verfahren versetzt man eine gemessene Menge der Thiosulfatlösung, z. B. 25 *ccm*, mit 0,3—0,4 *g* Kaliumjodid und 20 *ccm* 0,2%iger Stärkelösung, verdünnt mit Wasser auf 250—300 *ccm* und titriert mit der Cerlösung bis zur Blaufärbung der Stärke. Das Titrationsende ist scharf zu sehen, die Resultate sind sehr genau reproduzierbar.

Zur Prüfung auf die Titerbeständigkeit versetzten wir eine gemessene Menge der CerIV-sulfatlösung mit 10—15 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, verdünnten mit Wasser auf etwa 50 *ccm* und erhielten über dem Brenner 1 Stde. lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers im schwachen Sieden. Nach dem Abkühlen wurde mit EisenII-sulfatlösung gegen Ferroin als Indikator titriert. Es ergab sich, daß 20 *ccm* 0,1 n-CerIV-sulfatlösung, die 19,98 bzw. 19,96 *ccm* der $FeSO_4$-Lösung äquivalent waren, nach dem Kochen 19,89 bzw. 19,90 *ccm* Eisenlösung verbrauchten.

Die Dithionatbestimmungen wurden ausgeführt, indem man die zu prüfende Dithionatlösung in überschüssige gemessene CerIV-sulfatlösung einfließen ließ, mit Schwefelsäure stark ansäuerte, gegebenenfalls mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnte und dann eine gewisse Zeit lang im lose verschlossenen Kolben unter Ersatz des verdampfenden Wassers schwach kochte. Nach dem Abkühlen wurde mit $FeSO_4$-Lösung titriert. In einem gleichzeitig angesetzten Leerversuch wurde die CerIV-Lösung genau ebenso behandelt und aus dem Titrationsergebnis der Wirkungswert der Eisenlösung berechnet. Die von der Titerunbeständigkeit der CerIV-salzlösung herrührenden Fehler sind damit nach Möglichkeit ausgeschaltet.

Tab. I (S. 86) enthält die Versuchsergebnisse. Die Volumina der angewendeten Natriumdithionatlösung und der zur Oxydation verbrauchten CerIV-sulfatlösung sollten bei vollständigem Reaktionsverlauf einander gleich sein. Wie man aus der Tabelle entnimmt, ist aber stets weniger als die theoretische Menge CerIV-sulfat verbraucht worden. Dies kann zweierlei Ursache haben, nämlich erstens unvollständige Zersetzung des Dithionates oder zweitens Entweichen von SO_2 vor der Umsetzung mit CerIV-sulfat. Die unten anzuführenden Versuche mit Vanadat zeigen, daß die hier verwendete Acidität und Kochdauer weitaus hinreichend sind, um einen quantitativen Zerfall des Dithionates zu gewährleisten. Demnach kommt als Fehlerquelle nur die unvollständige Oxydation des vom Dithionat abgespaltenen Schwefeldioxyds in Betracht.

Aus Tab. I (S. 86) ergibt sich, daß die Dithionatbestimmung verhältnismäßig am besten ausfällt, wenn man in kleinem Reaktionsvolumen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1283 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 367 (1933).

arbeitet (Versuche 1—7). Verdünnt man vor dem Erhitzen auf 100 oder 150 *ccm*, so steigen die Verluste stark an (Versuche 8 und 9), offenbar weil CerIV-sulfat mit zunehmender Verdünnung immer langsamer auf SO_2 einwirkt. Erhöht man gleichzeitig die Acidität, so ergeben sich besonders schlechte Resultate (Versuch 10), weil die Dithionatspaltung in der stark sauren Lösung sehr rasch erfolgt und daher viel Schwefeldioxyd entweicht, bevor es mit dem CerIV-salz in Wechselwirkung tritt.

Tabelle I.

Bestimmung von Dithionat mit CerIV-sulfat.

Nr.	Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung *ccm*	10 n-Schwefelsäure *ccm*	Volumen *ccm*	Kochdauer Stde.	Rücktitration mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*	Daher verbraucht 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung *ccm*	Fehler %
1	9,92	20,79	10	45	1	11,08	9,71	— 2,1
2	10,11	20,19	15	45	1	10,31	9,88	— 2,3
3	9,92	19,90	15	45	½	10,23	9,67	— 2,5
4	9,92	19,98	15	50	1	10,22	9,76	— 1,6
5	9,82	20,03	15	45	1	10,81	9,22	— 6,1
6	9,84	30,15	20	60	1	20,66	9,49	— 3,5
7	10,02	19,98	30	60	½	10,24	9,74	— 2,8
8	9,91	19,88	30	100	1	10,72	9,16	— 7,6
9	9,92	20,03	50	150	½	10,98	9,05	— 8,8
10	9,91	20,03	100	150	½	11,73	8,30	—16,2

Da man nach den durchgeführten Versuchen auch in den günstigsten Fällen mit Fehlern von —2 bis —3% zu rechnen hat, ist die Oxydation mit CerIV-salz zu genauen Dithionatbestimmungen ungeeignet.

Versuche mit Vanadinsäure.

Herstellung der Vanadinsäurelösung. 25 *g* Ammoniumvanadat wurden in etwa 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) unter Rühren eingetragen, dann wurde mit Wasser auf etwa 500 *ccm* verdünnt. Nachdem sich alles klar gelöst hatte, verdünnte man weiter auf 1 Liter. Die Lösung enthält ungefähr 0,2 Mole Vanadat im Liter.

Der genaue Gehalt der Lösung wurde durch Titration mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator ermittelt. Um in der stark sauren Flüssigkeit einen scharfen Farbenumschlag zu erhalten, verdünnte man vor der Titration mit Wasser auf etwa 300 *ccm*. Die Titration erfolgt nach Zusatz von 15 *ccm* Phosphor-Schwefelsäuremischung [150 *ccm* konz. Schwefelsäure + 150 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7), mit Wasser auf 1 Liter verdünnt]. Die EisenII-sulfatlösung wurde vor der jeweiligen Benutzung gegen CerIV-sulfatlösung oder Permanganatlösung gestellt.

Beständigkeit der Vanadinsäurelösung. Die Vanadinsäure zeigte unter den Bedingungen der Dithionatbestimmung keinerlei Zersetzung. Man versetzte z. B. 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung mit 50 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, verdünnte mit Wasser auf 100 *ccm* und erhielt dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers 20 Min. lang im schwachen Sieden. Der erste Tropfen 0,1 n-Permanganatlösung färbte die heiße Lösung bleibend violett-braun (Umschlagsfarbe). Es war demnach kein vierwertiges Vanadin entstanden.

In anderen Fällen prüfte man durch Titration mit EisenII-salz auf etwa eingetretene Abnahme des Wirkungswertes. Zum Beispiel wurde ein Lösungsgemisch von 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinlösung, 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und 50 *ccm* Wasser 1 Stde. lang siedend erhalten. Vor dem Erhitzen verbrauchte die Lösung 45,10 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung, nach dem Kochen 45,12 *ccm*. Der Wirkungswert hatte sich also nicht geändert.

Dithionatbestimmung. Tab. II (S. 88) enthält die Resultate von Versuchen, die wir anstellten, um die günstigsten Bedingungen für die Dithionatbestimmung ausfindig zu machen. Gearbeitet wurde in allen Fällen so, daß man die Dithionatlösung mit einem Überschuß an Vanadatlösung und einer gemessenen Menge 10 n-Schwefelsäure versetzte, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnte, über dem Brenner in einem mit Trichter bedeckten Kolben erhitzte und einige Zeit in schwachem Sieden erhielt. In der heißen Lösung wurde hierauf das entstandene Vanadylsalz mit Permanganat titriert. Der Farbenumschlag erfolgt von Gelb in Braunviolett und ist in der Hitze auf 1 Tropfen genau zu erkennen. Das zur Titration verbrauchte Volumen 0,1 n-Permanganatlösung soll theoretisch gleich sein dem Volumen der angewendeten 0,1 n-Dithionatlösung.

Die Titerstellung der Permanganatlösung erfolgte einerseits gegen Natriumoxalat, anderseits jodometrisch gegen eine Natriumthiosulfatlösung von genau bekanntem Gehalt. Beide Arten der Titerstellung gaben übereinstimmende Werte.

Erhitzt man Dithionat mit Vanadinsäure in stark saurer Lösung, so erkennt man den Beginn der Umsetzung leicht an der Farbenänderung von Gelb nach Grün. Mit fortschreitender Reaktion wird die Grünfärbung stärker, bis sich schließlich ein beständiger Farbton einstellt, der von den Mengenverhältnissen der Komponenten abhängt. Wird die Lösung blau (Farbe des Vanadylsalzes), so ist zu wenig Vanadinsäure angewendet worden.

In einem Lösungsgemisch, das auf 100 *ccm* 10 *ccm* 0,1 n-Dithionatlösung, 20 *ccm* 0,2 n-Vanadatlösung und 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure enthält, tritt schon bald nach Beginn des Erhitzens Grünfärbung ein; der endgültige Farbton ist nach etwa 10 Min. langem Kochen erreicht. In dieser Zeit muß die Reaktion also wenigstens zum größten Teil abgelaufen

sein. Die Versuche 1—4 der Tabelle II bestätigen dies. Man erkennt, daß nach einer Kochdauer von 5 Min. etwa 93% des Dithionates reagiert haben. Bei einer Kochdauer von 10 Min. ergab sich in einem Falle ein vollkommen richtiges, im anderen Falle ein etwas zu niedriges Resultat. Um sicher zu gehen, wurde deshalb im allgemeinen eine Kochdauer von 20 Min. eingehalten.

Tabelle II.

Bestimmung von Dithionat mit Vanadinsäure.

Nr.	Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	0,2 n-Vanadat-Lösung *ccm*	10 n-Schwefelsäure *ccm*	Volumen *ccm*	Kochdauer Min.	Verbrauchte 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler %
1	10,07	20	30	100	5	9,32	— 7,4
2	9,93	20	30	100	10	9,97	+ 0,4
3	9,92	20	30	100	10	9,73	— 1,9
4	9,82	20	30	100	20	9,85	+ 0,3
5	9,91	20	50	100	20	9,94	+ 0,3
6	10,09	20	40	100	20	10,14	+ 0,6
7	10,12	20	30	100	20	10,15	+ 0,3
8	10,02	20	20	100	20	9,73	— 2,9
9	10,12	20	20	100	30	9,85	— 2,7
10	10,00	20	20	100	45	9,74	— 2,6
11	9,82	20	30	100	20	9,85	+ 0,3
12	9,90	15	30	100	20	9,84	— 0,6
13	10,22	10	30	100	20	9,44	— 7,6
14	10,02	10	30	100	20	8,90	—11,2
15	10,12	20	30	100	20	10,15	+ 0,3
16	9,92	20	45	150	20	9,62	— 3,0
17	9,92	20	60	200	20	8,59	—13,4
18	9,87	40	60	200	20	9,57	— 3,0
19	10,01	40	60	200	20	9,62	— 3,9
20	10,02	60	60	200	20	10,06	+ 0,4
21	39,67	60	60	200	20	39,70	+ 0,1

Es ist notwendig, die Flüssigkeit über dem Brenner im Sieden zu erhalten. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade ergeben sich in 20 Min. bedeutend zu niedrige Resultate; z. B. wurden für 10,27 bzw. 19,95 *ccm* 0,1 n-Dithionatlösung nur 7,77 bzw. 14,73 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung verbraucht. Erst bei etwa einstündigem Erhitzen im Wasserbad waren die Resultate ungefähr richtig (angewendet 9,92 *ccm* 0,1 n-S_2O_6''-Lösung, verbraucht 9,84 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung).

In den Versuchen 5—8 wurde die Säurekonzentration geändert. Man sieht, daß in 20 Min. vollständige Umsetzung erreicht wird, wenn wenigstens 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure auf 100 *ccm* Lösung vorhanden sind. Mit 20 *ccm* 10 n-Schwefelsäure bleiben die Werte auch dann zu niedrig, wenn die Kochdauer auf 45 Min. erhöht wird (Versuche 8—10).

Aus den Versuchen 11—14 ist zu entnehmen, daß unter den sonst eingehaltenen Bedingungen (30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, Reaktionsvolumen 100 *ccm*, Kochdauer 20 Min.) wenigstens 15 *ccm* 0,2 n-Vanadatlösung auf 10 *ccm* 0,1 n-Dithionatlösung angewendet werden müssen, um quantitative Umsetzung zu erreichen. Mit 10 *ccm* 0,2 n-Vanadatlösung, das ist mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge, fallen die Resultate bedeutend zu niedrig aus.

In den Versuchen 15—17 wurde die Vanadatmenge gleich gehalten, aber das Reaktionsvolumen erhöht. Obwohl der Säurezusatz im Verhältnis der Volumerhöhung gesteigert wurde, ergaben sich in den verdünnten Lösungen bedeutend zu niedrige Werte. Um in großem Reaktionsvolumen richtige Resultate zu erhalten, muß man außer dem Säurezusatz auch die Vanadatmenge erhöhen (Versuche 18—21). Entscheidend für die Brauchbarkeit des Verfahrens ist also nicht so sehr die Anwesenheit eines bestimmten Vanadatüberschusses gegenüber dem vorhandenen Dithionat, als vielmehr das Einhalten einer gewissen Mindestkonzentration an Vanadat in der Volumeinheit.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Dithionat. Auf Grund der mitgeteilten Versuche wird folgende Arbeitsweise für die Bestimmung von Dithionat vorgeschlagen: Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die nicht mehr als etwa 0,24 *g* S_2O_6'' (= 30 *ccm* 0,1 n-Lösung) enthalten soll, mit 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung und 30 bis 50 *ccm* 10 n-Schwefelsäure. Dann wird mit Wasser auf etwa 100 *ccm* verdünnt und die Flüssigkeit in einem mit aufgesetztem Trichter lose verschlossenen Kolben über freier Flamme 20 Min. lang in gelindem Sieden erhalten. Die siedend heiße Lösung wird hierauf mit 0,1 n-Permanganatlösung bis zum Farbenumschlag von Gelb in Bräunlichviolett titriert. Die Endfarbe bleibt lange Zeit unverändert bestehen.

Sind größere Dithionatmengen zu bestimmen als oben angegeben, so steigert man die Vanadatmenge auf 30 *ccm* oder noch höher.

Auf Seite 90 sind noch einige Resultate zusammengestellt, die bei Dithionatbestimmungen nach der obigen Vorschrift erhalten wurden.

Die Abweichungen vom Sollwert halten sich meist innerhalb der Grenzen der Ablesefehler.

Angewendet 0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Angewendet 0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
4,88	4,90	9,92	9,92
9,90	9,90	9,91	9,90
9,82	9,85	19,84	19,90
9,91	9,94	19,82	19,86
10,09	10,13	29,95	29,88
9,91	9,93	29,84	29,85
10,12	10,15	39,87	39,76
9,92	9,88		

Dithionatbestimmung in Anwesenheit von anderen Schwefelverbindungen.

Die große Beständigkeit des Dithionates gegen Oxydationsmittel legt es nahe, störende Schwefelverbindungen vor der Dithionatbestimmung durch Oxydation in das unschädliche Sulfat überzuführen. A. Longi und L. Bonavia[1]) bewerkstelligten die Oxydation der Schwefelverbindungen durch Hypobromit oder durch Permanganat in alkalischer Lösung. Das entstandene Sulfat wurde als Bariumsulfat gefällt, im Filtrat wurde das Dithionat durch mehrstündiges Erhitzen mit Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat in Gegenwart von Bariumchlorid ebenfalls in Bariumsulfat übergeführt und als solches gewogen. A. Fischer und W. Classen[2]) schlugen vor, die störenden Schwefelverbindungen durch alkalisches Wasserstoffperoxyd zu oxydieren und Dithionat dann durch Auffangen des mit Säure entwickelten Schwefeldioxyds in Jodlösung und Rücktitration des Jodüberschusses zu bestimmen. Fischer und Classen stellten Versuche in Aussicht, welche die Brauchbarkeit des Oxydationsverfahrens beweisen sollten, die angekündigte Mitteilung unterblieb aber. H. Kubina[3]) bewirkte die Oxydation mit Bromat-Bromid in stark salzsaurer Lösung bei Raumtemperatur und bestimmte Dithionat hierauf jodometrisch nach Fischer und Classen.

Hypobromit und Bromat scheiden als Oxydationsmittel aus, wenn die Bestimmung des Dithionates nach dem Vanadatverfahren erfolgen soll. Unsere Versuche beschränkten sich deshalb darauf, die Brauchbarkeit von Wasserstoffperoxyd und von Permanganat in alkalischer Lösung zu prüfen.

Wasserstoffperoxyd schien das zweckmäßigere von den beiden Oxydationsmitteln zu sein, weil sein Überschuß leicht durch Kochen,

[1]) Gazz. chim. ital. **28**, I, 325, 341 (1898). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 198 (1922); vgl. diese Ztschrft. **86**, 381 (1931). — [3]) Siehe A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S. 166. Die chemische Analyse XXVIII. Stuttgart (1938).

gegebenenfalls unter Zusatz von Osmiumsäure als Katalysator, zersetzt werden kann. Das zu den Versuchen dienende 3%ige Wasserstoffperoxyd wurde durch Verdünnen von Merckschem Perhydrol hergestellt. Das gewöhnliche technische Wasserstoffperoxyd hatte sich als ungeeignet erwiesen, weil es Stoffe enthielt, die Permanganat verbrauchten. Die Versuche zur Dithionatbestimmung wurden ausgeführt, indem man die Lösung der Schwefelverbindungen (10—30 *ccm*) mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge und der in Tabelle III angegebenen Menge Wasserstoffperoxyd versetzte, erhitzte und 2 Min. im Sieden erhielt. Nach 10 Min. langem Stehen wurden 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Osmiumsäure zugefügt, um etwa noch vorhandene Wasserstoffperoxydreste sicher zu

Tabelle III.

Bestimmung von Dithionat nach Oxydation anwesender Schwefelverbindungen durch alkalisches Wasserstoffperoxyd.

Nr.	Angewendet 0,1 n-Dithionat-Lösung *ccm*		3%iges Wasserstoffperoxyd *ccm*	Verbrauchte 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler %
1	9,87	—	25	9,90	+ 0,3
2	9,91	—	15	9,90	— 0,1
		0,1 n-Sulfit-Lösung *ccm*			
3	9,87	5	10	9,84	— 0,3
4	9,91	10	10	9,90	— 0,1
5	9,99	20	10	9,94	— 0,5
		0,1 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*			
6	9,92	5	10	9,84	— 0,8
7	9,92	10	10	9,32	— 6,0
8	9,92	20	15	7,96	—19,8
9	9,92	20	20	8,49	—14,4
		$K_2S_3O_6$ *g*			
10	9,92	0,5	20	9,63	— 2,9
11	9,92	1,0	30	9,47	— 4,6
		0,2 n-Sulfid-Lösung *ccm*			
12	9,92	5	10	8,76	—11,7
13	9,92	10	10	7,56	—23,8
14	9,92	20	15	4,14	—58,3

zerstören. Nach einer neuen Wartezeit von etwa 10 Min. versetzte man zur Dithionatbestimmung nach S. 89 mit 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung und 30—40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, kochte 20 Min. und titrierte heiß mit 0,1 n-Permanganatlösung.

Wir prüften zunächst, ob reine Dithionatlösung unter den angewendeten Bedingungen von Wasserstoffperoxyd angegriffen wird. Die Versuche Nr. 1 und 2 der Tab. III (S. 91) zeigen, daß dies nicht der Fall ist, denn es ergab sich innerhalb sehr enger Fehlergrenzen der theoretische Permanganatverbrauch. Hierauf stellten wir Versuche mit den verschiedenen Schwefelverbindungen (Sulfit, Thiosulfat, Trithionat, Sulfid) ohne Dithionat an, um uns zu vergewissern, daß die Verbindungen vollständig zu Sulfat oxydiert werden. Dies traf immer zu, denn nach dem Kochen mit Vanadin-Schwefelsäure zeigte der erste Tropfen Permanganatlösung bleibende Umschlagsfarbe. Nun erst wurden die Gemische von Dithionat mit den Schwefelverbindungen untersucht.

In den Gemischen mit Sulfit (Versuche, 3—5 Tabelle III) ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen richtige Dithionatwerte, in allen anderen Fällen sind die Werte bedeutend zu niedrig, und zwar am schlechtesten in Gegenwart von Sulfid (Versuche 12—14). Das Auftreten dieser Minderwerte ist sehr auffallend, wenn man berücksichtigt, daß Dithionat allein durch alkalisches Wasserstoffperoxyd gar nicht angegriffen wird. Offenbar wird durch den Ablauf der Reaktionen zwischen Wasserstoffperoxyd und den Schwefelverbindungen eine mehr oder weniger weitgehende Oxydation des Dithionat-Ions induziert.

Wasserstoffperoxyd kann also lediglich dazu benutzt werden, um neben Dithionat vorhandenes Sulfit zu oxydieren, zur Beseitigung anderer Schwefelverbindungen ist es ungeeignet. Fischer und Classen machten ihren Vorschlag zur Verwendung von Wasserstoffperoxyd, ohne sich von der Eignung des Verfahrens überzeugt zu haben. Die in Aussicht gestellten Versuche sind, wie schon oben gesagt wurde, nicht veröffentlicht worden.

Wir gingen nun zur Anwendung von Permanganat über. Longi und Bonavia verfuhren so, daß sie die zu untersuchende Lösung mit Kaliumcarbonat oder Kalilauge alkalisch machten, zum Sieden erhitzten und nun eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat zufügten, bis die Flüssigkeit dauernd gefärbt war. Der Permanganatüberschuß wurde durch Zugabe von wenig Alkohol zerstört, die abgeschiedene manganige Säure wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure abfiltriert und das Sulfat im Filtrat mit Bariumacetat gefällt. Nach nochmaligem Filtrieren oxydierten sie Dithionat mit Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat in Gegenwart von Bariumchlorid, filtrierten vom neu abgeschiedenen Bariumsulfat ab und wogen es nach dem Waschen und Glühen. Longi und Bonavia prüften das Verfahren an Gemischen von Dithionat und Thio-

sulfat. Von den vier mitgeteilten Beleganalysen gaben zwei um etwa 0,5% zu hohe, zwei um 2,5 bzw. 2,8% zu niedrige Resultate.

Durch Vorversuche überzeugten wir uns davon, daß die verschiedenen Schwefelverbindungen durch einen genügenden Überschuß von Permanganat in nicht zu verdünnter alkalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur vollständig oxydiert werden. Erhitzen ist also nicht notwendig. Die Entfernung des Permanganatüberschusses durch Alkohol kam wegen der folgenden oxydimetrischen Bestimmung des Dithionates nicht in Betracht. Wir versuchten deshalb zunächst, die Flüssigkeit nach Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung anzusäuern und den Permanganatüberschuß mit EisenII-salz wegzunehmen. Das Verfahren ist aber sehr unzweckmäßig, weil sich die abgeschiedene manganige Säure in der Eisenlösung nur sehr langsam auflöst. Man muß einen großen Überschuß an EisenII-Lösung verwenden, dessen Rest wieder mit Permanganat entfernen und kann erst dann die Bestimmung des Dithionats ausführen. In der Wärme löst sich der Niederschlag von MnIV-oxydhydrat rasch in EisenII-salzlösung; Erwärmen der sauren Lösung muß aber wegen der Gefahr der Dithionatspaltung vermieden werden.

Bei weiteren Versuchen verwendeten wir Wasserstoffperoxyd zur Beseitigung des Permanganatüberschusses. Es wurde wieder zunächst mit Schwefelsäure in der Kälte stark angesäuert, dann gaben wir Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung und Auflösung des MnIV-niederschlages zu und färbten die Flüssigkeit mit Permanganat wieder an. Die folgende Dithionatbestimmung lieferte unregelmäßige, viel zu niedrige Resultate. Für 29,75 bzw. 29,65 *ccm* 0,1 n-Dithionatlösung wurden z. B. nur 19,52 bzw. 26,41 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung verbraucht. Die Fehler können dadurch zustandekommen, daß sich die Flüssigkeit während des Ansäuerns trotz äußerer Kühlung örtlich erwärmt und dadurch Dithionat von dem anwesenden Permanganat angegriffen wird. Es ist aber auch möglich, daß ähnlich wie in den oben beobachteten Fällen durch das System Permanganat-Wasserstoffperoxyd eine induzierte Oxydation des Dithionats eintritt.

Die Fehler konnten schließlich dadurch ausgeschaltet werden, daß man das Ansäuern der Lösung in Gegenwart des Permanganatüberschusses vermied und diesen durch Zugabe von MnII-salz in alkalischer Lösung beseitigte. Wir arbeiteten wie folgt: Die zu untersuchende Lösung wurde in einem Meßkolben von 250 *ccm* Inhalt mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht und mit 10—15 *ccm* gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt. Hierauf ließen wir 15—20 Min. stehen, fügten 2%ige Mangansulfatlösung im Überschuß zu, schüttelten, füllten mit Wasser zur Marke auf und filtrierten nach nochmaligem kräftigen Durchschütteln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. Ein aliquoter Teil des Filtrates (meist 50 *ccm*) wurde zur Bestimmung des Dithionats nach

S. 89 mit 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung und 40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure versetzt, 20 Min. lang im Sieden erhalten und dann mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert.

Tabelle IV enthält die Ergebnisse der durchgeführten Versuche. Die zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Permanganatlösung sind auf das ursprüngliche Gesamtvolumen umgerechnet. Die Zahlen in der zweiten und letzten Spalte der Tabelle sollten daher übereinstimmen. Wie man sieht, trifft dies befriedigend zu, wenn auch die Abweichungen etwas größer sind als bei den oben angeführten Bestimmungen in reinen Dithionatlösungen. Die größeren Abweichungen sind leicht dadurch zu erklären, daß jeder Titrationsfehler infolge der Umrechnung auf das ursprüngliche Gesamtvolumen 5fach vergrößert im Resultat erscheint. Doch ist bemerkenswert, daß die Fehler kleiner sind als diejenigen, die Longi und Bonavia bei ihren S. 92 erwähnten Bestimmungen von Dithionat neben Thiosulfat erhielten.

Tabelle IV.

Bestimmung von Dithionat nach Oxydation anwesender Schwefelverbindungen durch Permanganat in alkalischer Lösung.

Nr.	Angewendet					Verbraucht
	0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	0,1 n-Na_2S-Lösung *ccm*	0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	0,1 n-Na_2SO_3-Lösung *ccm*	$K_2S_3O_6$ *g*	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
1	9,82	—	—	—	—	9,87
2	9,92	—	10	—	—	9,95
3	9,92	10	—	—	—	10,00
4	9,92	5	5	—	—	9,96
5	39,57	3	3	3	—	39,65
6	19,79	5	3	2	—	19,64
7	29,65	2	8	1	—	29,70
8	39,57	8	2	1	—	39,42
9	29,65	—	—	—	0,2	29,80

Das beschriebene Verfahren kann also zur Bestimmung von Dithionat in Lösungsgemischen mit Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Polythionat dienen.

Bestimmung von Dithionat in chloridhaltigen Lösungen.

Chlor-Ionen können in doppelter Hinsicht störend auf die Dithionatbestimmung nach dem Vanadinsäureverfahren wirken, nämlich erstens durch Wechselwirkung mit Vanadinsäure unter Entwicklung von Chlor und zweitens durch Beeinträchtigung der VanadinIV-titration mit Permanganat. Wie die folgenden Versuche zeigen, macht sich der erste Einfluß erst bei verhältnismäßig großen Chlor-Ionen-Konzentrationen

bemerkbar; etwaige Störungen der zweiten Art wurden von vornherein dadurch ausgeschaltet, daß man die Permanganattitration durch die Rücktitration des Vanadatüberschusses mit EisenII-salz ersetzte.

Zu allen Versuchen diente die früher beschriebene, ungefähr 0,2 n-Vanadinsäurelösung, deren genauer Gehalt nach S. 86 durch Titration mit EisenII-salzlösung festgestellt wurde.

Die Versuche 1 und 2 der Tabelle V wurden ausgeführt, um zu prüfen, ob die Vanadinsäurelösung in Anwesenheit von Chlor-Ionen unter den für die Dithionatbestimmung in Betracht kommenden Bedingungen titerbeständig ist. Dazu versetzten wir 20 *ccm* der Vanadinsäurelösung (entsprechend 44,90 bzw. 43,51 *ccm* 0,1 n-Lösung) mit 40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, 2 bzw. 10 *ccm* 6 n-Salzsäure und so viel Wasser, daß das Gesamtvolumen 100 *ccm* betrug. Die Flüssigkeit wurde hierauf 20 Min. lang schwach gekocht, nach dem Abkühlen mit Wasser auf etwa 300 *ccm* verdünnt und mit EisenII-sulfatlösung, wie S. 86 angegeben, titriert.

Tabelle V.

Bestimmung von Dithionat in chloridhaltigen Lösungen.

Nr.	Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	Angewendet: 6 n-Salzsäure *ccm*	Angewendet: 0,1 n-Vanadat-Lösung *ccm*	Rücktitriert mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*	Daher verbraucht 0,1n-Vanadat-Lösung *ccm*	Fehler %
1	—	2	44,90	44,91	0	—
2	—	10	43,51	43,47	0,04	—
3	9,92	2	43,51	33,62	9,89	— 0,3
4	9,92	5	43,51	33,59	9,92	0
5	14,87	5	43,51	28,65	14,86	— 0,1
6	9,82	6	43,51	33,73	9,78	— 0,3
7	9,92	6	43,51	33,64	9,87	— 0,5
8	9,92	10	43,51	33,63	9,88	— 0,4
9	10,01	10	43,51	33,53	9,98	— 0,3
10	14,87	10	43,51	28,68	14,83	— 0,3
11	9,92	20	43,51	33,62	9,89	— 0,3
12	9,92	20	43,51	32,63	10,88	+ 9,7
13	9,92	40	43,51	29,14	14,37	+44,8

Aus Tabelle V ist zu entnehmen, daß die Vanadinsäurelösung ihren Titer bei dieser Behandlung praktisch gar nicht ändert.

Nun wurden Dithionatbestimmungen in Lösungen mit steigendem Gehalt an Salzsäure durchgeführt. Zu jedem Versuch kamen genau 20 *ccm* Vanadinsäurelösung (aus einer Pipette) zur Anwendung, die auf Grund der Titerstellung 43,51 *ccm* 0,1 n-Lösung entsprachen. Die Vanadin-

säurelösung wurde mit 40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, den in Tabelle V angegebenen Mengen 6 n-Salzsäure und so viel Wasser versetzt, daß sich einschließlich der zuletzt zugefügten Dithionatlösung ein Volumen von 100 *ccm* ergab. Hierauf erhielten wir wieder 20 Min. lang im schwachen Sieden und titrierten schließlich den Vanadinsäurerest mit EisenII-salzlösung zurück.

Wie man den Versuchen 3—10 der Tabelle V entnehmen kann, stören bis zu 10 *ccm* 6 n-Salzsäure die Dithionatbestimmung auf diesem Wege nicht, denn die erhaltenen Resultate weichen durchschnittlich nur um einige zehntel Prozent vom Sollwert ab. Man kann also Dithionat noch in Lösungen sicher bestimmen, die etwa 2 *g* Chlor-Ion enthalten.

Mit 20 *ccm* 6 n-Salzsäure wurde in einem Falle ein genaues Resultat erzielt (Versuch 11), im anderen Falle machte sich während des Kochens Chlorgeruch bemerkbar und das Titrationsergebnis war viel zu hoch (Versuch 12). Vielleicht ist die Flüssigkeit in diesem Versuch während des Kochens vorübergehend stark eingedampft oder örtlich überhitzt worden. Auf jeden Fall ist die Dithionatbestimmung bei dieser Chlor-Ionen-Konzentration bereits sehr unsicher. Mit 40 *ccm* 6 n-Salzsäure (20 *ccm* konz. Salzsäure) tritt immer starke Chlorentwicklung ein. Die Resultate sind ganz unbrauchbar (Versuch 13).

Es sei noch bemerkt, daß die Zersetzung des Dithionates in chloridhaltigen Lösungen rascher vor sich geht als in rein schwefelsaurer Lösung. Die Flüssigkeit verfärbt sich bereits bei ungefähr 60°, also lange bevor Siedehitze erreicht ist, von Gelb nach Grün.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen.

Von

Hans L. J. Bäckström.

[Eingegangen am 15. September 1941.]

In einer Arbeit mit H. N. Alyea[1]) hat der Verfasser die hemmende Wirkung von Alkoholen bei der Autoxydation von Natriumsulfitlösungen und die hierzu in Beziehung stehende induzierte Oxydation der Alkohole studiert. Hierbei wurde es u. a. notwendig, kleine Mengen von Aceton zu bestimmen, die bei der induzierten Oxydation von Isopropylalkohol entstanden. Die hierfür ausgearbeitete colorimetrische Methode gründete

[1]) H. N. Alyea und H. L. J. Bäckström, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 90 (1929).

sich auf die Modifikation von I. M. Kolthoff der Farbenreaktion von R. Fabinyi bzw. V. Frommer auf Aceton[1]).

Dieselbe Methode ist später im Laboratorium der Königl. Schwedischen Kontrolldirektion mit Erfolg benutzt worden, um — in Anlehnung an das Oxydationsverfahren von O. Noetzel[2]) — kleine Mengen von Isopropylalkohol in Äthylalkohol zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst gezeigt, daß sich die erwähnte colorimetrische Methode mit Vorteil in ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen umwandeln läßt. Daneben werden im Anschluß an orientierende Versuche gewisse Anwendungsmöglichkeiten kurz diskutiert.

Experimentelles.

Nach der erwähnten colorimetrischen Methode wurden 2 *ccm* der Probelösung in einem Probierrohr mit 2 *ccm* starker Kalilauge (100 *g* KOH + 60 *g* Wasser) und 1 *ccm* einer 10%igen Lösung von Vanillin in Methylalkohol vermischt und 20 Min. in einem Thermostaten erhitzt, dessen Temperatur je nach der anwesenden Acetonmenge 50 oder 65° betrug. Nach Zusatz von 10 *ccm* Wasser wurde dann die Farbstärke mit derjenigen gleich behandelter Standardlösungen von Aceton im Colorimeter verglichen. Die erhaltene Farbe dürfte auf die Bildung von Divanillalaceton ($CH_3O.HO.C_6H_3.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_3.OH.OCH_3$) zurückzuführen sein, dessen intensiv blutrote Farbe in alkalischer Lösung nach E. Glaser und E. Tramer[3]) noch in einer Verdünnung 1:10000000 wahrnehmbar ist.

Für die zu beschreibenden Versuche wurden, um Verluste durch Verdunstung, besonders von Aceton, zu vermeiden, Probierrohre benutzt, die in der Flamme ausgezogen waren und die nach dem Beschicken zugeschmolzen wurden. Im Thermostaten wurden sie mittels geeigneter Klemmen so angebracht, daß sie sich vollständig unter der Wasserfläche befanden.

Das angewendete Aceton war ein synthetisches Produkt amerikanischen Ursprungs, das durch Destillation in vier Fraktionen zerlegt wurde, die sämtlich bei 56,4° siedeten. Von diesen wurde die zweite Fraktion benutzt. Beim Herstellen der Lösungen wurde eine Menge von etwa 1 *g* in einem dünnwandigen, zugeschmolzenen Glaskügelchen eingewogen. Dieses wurde in eine Flasche mit gut passendem Glasstopfen eingeführt, die mit genau 1 *l* Wasser beschickt war. Bei heftigem Schütteln der

[1]) I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad **55**, 1021 (1918). R. Fabinyi, Patentbl. **21**, 764, DRP. 110521; durch Chem. Zentrbl. **71**, II, 302 (1900). V. Frommer, Klin. Wochenschrift **54**, 1008 (1905); vgl. diese Ztschrft. **45**, 461 (1906). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 388 (1927); vgl. diese Ztschrft. **85**, 477 (1931). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **116**, 331, 338 (1927).

Flasche zerbrach das Kügelchen und der Inhalt mischte sich mit dem Wasser. Sicherheitshalber wurden später die Reste der Glaskugel mit einem dicken Glasstab zerdrückt. Aus den so erhaltenen Stammlösungen wurden weitere Lösungen durch Verdünnen hergestellt.

Der benutzte Methylalkohol war Mercks „puriss. acetonfrei", das Vanillin die Qualität DAB VI derselben Firma. Die Stärke der Kalilauge wurde etwas niedriger gewählt als früher, nämlich genau 50%ig, da es sich als unpraktisch erwies, mit einer übersättigten Lösung zu arbeiten.

Für die Extinktionsmessungen wurde ein Spektralphotometer nach König-Martens von der Firma Franz Schmidt und Haensch benutzt. Die zur Verfügung stehenden Küvetten, die mit eingelegten Glaskörpern versehen waren, gestatteten Messungen in Schichtdicken von 10 und 19 *mm* auszuführen. Die Wellenlängen-Skala des Instrumentes wurde durch Messungen an den Linien einer Cadmiumamalgamlampe kalibriert, die auch teilweise als Lichtquelle bei den Extinktionsmessungen benutzt wurde. Im übrigen wurde für diesen Zweck eine überbelastete Glühlampe, eine sogenannte Photolampe B (500 Watt, 11000 Lumen, Brenndauer 100 Stdn.) angewendet, deren Strahlung verhältnismäßig reich an kurzwelligem Licht ist. Um die Lampe zu schonen, wurde bei Messungen im längerwelligen Gebiet (etwa 500 mμ und darüber), bei denen es nicht notwendig war, die volle Intensität der Lampe auszunutzen, ein Widerstand von etwa 20 Ohm eingeschaltet. Die Lampe, die sich in einem lichtdichten Gehäuse befand, war nebst dem Photometer fest auf einer Unterlage aus Holz angebracht, so daß die relative Intensität der zwei Strahlenbündel ein für allemal bestimmt werden konnte[1]). Hierdurch werden die Extinktionsmessungen vereinfacht und können schneller ausgeführt werden. Bei jeder Messung wurden wenigstens vier Ablesungen gemacht; dann wurde das Mittel genommen.

Versuchsresultate.

Ausgeführte Vorversuche über die Bildung des roten Farbstoffs zeigten folgendes:

1. Von den Linien der Cadmiumamalgamlampe wird diejenige bei 508,6 mμ am stärksten absorbiert. Die meisten Extinktionsmessungen wurden deshalb bei dieser Wellenlänge ausgeführt (vgl. die Extinktionskurve in Abb. 20, S. 102).

2. Die Farbstärke ist stark abhängig von den Konzentrationen sowohl der Vanillin- als auch der Kaliumhydroxyd-Lösung. Diese müssen darum zweckmäßig so hoch wie möglich gewählt werden. Hierbei kann man jedoch nicht über eine gewisse Grenze gehen, die dadurch

[1]) Die relative Intensität muß für die verschiedenen benutzten Wellenlängen bestimmt werden, da sie etwas von der Wellenlänge abhängig ist.

bedingt ist, daß die beim Zusammenbringen der Reagenzien entstehende Fällung von Kaliumvanillat sich bei der Reaktionstemperatur vollständig lösen muß.

3. Die Löslichkeit des Vanillats steigt mit der Temperatur, wie auch die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs. Die maximale Farbstärke, die bei gegebener Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erhalten wird, sinkt dagegen mit steigender Temperatur. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse konnte eine Reaktionstemperatur von 65° als zweckmäßig angesehen werden. Bei dieser Temperatur läßt sich die Vanillatfällung ohne Schwierigkeit in Lösung bringen, wenn zu 1 *ccm* der Probelösung 3 *ccm* 50%ige Kalilauge und 1 *ccm* Vanillinlösung von der Zusammensetzung 8 *ccm* Methanol auf 1 *g* Vanillin zugesetzt werden. Es ist jedoch notwendig, die Probierrohre nach dem Anbringen im Thermostaten ein paarmal umzuschwenken, um die Auflösung in kurzer Zeit zu bewirken.

Die Versuche zeigten, daß die Farbstärke unter diesen Umständen nach etwa einer halben Stunde einen konstanten Wert erreicht. Aus dem Gesagten geht aber hervor, daß es sich hierbei keineswegs um eine vollständige Überführung des Acetons in Divanillalaceton handeln kann. Vielmehr muß ein Reaktionsgleichgewicht erreicht worden sein, das sowohl von der Temperatur als auch von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer stark abhängig ist. Hieraus folgt u. a., daß genaue Resultate nur erhalten werden können, wenn nicht nur die Probelösung, sondern auch die übrigen Lösungen mit entsprechender Genauigkeit abgemessen werden. Für die vorliegenden Versuche wurden durchweg Pipetten benutzt, die auf 0,2% richtig waren. Ferner ist es notwendig, nach dem Herausnehmen eines Rohres aus dem Thermostaten das Reaktionsgleichgewicht durch schnelles Abkühlen soweit wie möglich unverändert zu erhalten und die Extinktionsmessungen so bald wie möglich vorzunehmen. Das Rohr wurde darum sofort nach dem Herausnehmen während etwa 45 Sek. unter Umschwenken in Eiswasser gekühlt. Hierbei erstarrt der Inhalt nach etwa 15 Sek. zu einer festen Masse. Hierauf wurde das Rohr geöffnet und der Inhalt durch Zusatz von 5 *ccm* destilliertem Wasser und Umrühren mit einem Glasstab in Lösung gebracht. In dieser Weise konnten die Extinktionsmessungen etwa 5 Min. nach dem Herausnehmen des Rohres aus dem Thermostaten beginnen. Wenn nur bei einer Wellenlänge gemessen wurde, wie das gewöhnlich der Fall war, waren sie 5 Min. später beendigt. Wenn länger dauernde Extinktionsmessungen bei verschiedenen Wellenlängen ausgeführt werden sollten, wurde die Extinktion bei 508,6 mμ zuerst gemessen und die Messung später zu verschiedenen Zeitpunkten wiederholt. Mit Hilfe einer graphischen Darstellung der so erhaltenen Werte wurden dann die Extinktionswerte bei den übrigen Wellenlängen in Prozenten desjenigen bei 508,6 mμ ausgerechnet. Es zeigte sich nämlich, daß die Extinktionswerte mit der

Zeit abnahmen, was wahrscheinlich auf die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes durch den Wasserzusatz zurückzuführen war. Die Abnahme betrug bei einer Zimmertemperatur von 25° etwa 6% je Stunde.

Die Vanillinlösung ist offenbar nicht längere Zeit haltbar. Schon nach einem Tag wurden Abweichungen von mehreren Prozenten in den erhaltenen Extinktionswerten beobachtet. Die Vanillinlösung wurde daher immer frisch bereitet, im allgemeinen durch Einwägen von 625 *mg* Vanillin in einem Wägegläschen hoher Form und Zusatz von 5,00 *ccm* Methanol.

Als Beispiel der erhaltenen Resultate sei die Versuchsreihe in Tabelle I angeführt. Die Konzentration der Acetonlösung betrug $6{,}96 \times 10^{-4}$ Mol/Liter $= 0{,}0404$ *mg/ccm*. Die Extinktionswerte beziehen sich auf die Wellenlänge 508,6 mμ und (wie überall im folgenden) auf eine Schichtdicke von 1 *cm*.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Erhitzungsdauer Min.	Extinktion	Bemerkungen
1	15	0,869	
2	30	1,000	
3	45	0,996	
4	60	1,003	
5	90	0,997	
6	45	1,278	Nicht gekühlt.
7	45	0,902	Offenes Probierrohr.
8	75	0,749	„

Die Versuche 1—5 zeigen, daß eine Erhitzungsdauer von 30 Min. ausreicht, um maximale Extinktion zu erhalten. Sicherheitshalber wurde aber im folgenden eine Erhitzungszeit von wenigstens 45 Min. angewendet. Im Versuch 6 wurde das Rohr nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten nicht mit Eiswasser gekühlt, sondern an der Luft erkalten gelassen und erst nach einer halben Stunde geöffnet. Der Versuch zeigt, daß während des langsamen Abkühlens der Lösung, die erst nach einiger Zeit zu krystallisieren beginnt, die Bildung des Farbstoffs fortschreitet entsprechend der Tatsache, daß das Gleichgewicht bei tieferen Temperaturen höher liegt.

In den Versuchen 7 und 8 wurden gewöhnliche offene Probierrohre benutzt, die nach dem Herausnehmen wie üblich in Eiswasser gekühlt wurden. Der niedrige Extinktionswert nach 45 Min. Erhitzung und die Abnahme bei weiterem Erhitzen sind zweifellos auf Verdunstung von Aceton zurückzuführen.

Die Beziehung zwischen Acetonkonzentration und Extinktion.

Die Versuche über die Abhängigkeit der Extinktion von der Acetonkonzentration sind in Tabelle II und Abb. 19 zusammengefaßt.

Tabelle II.

Aceton Millimol/Liter	Extinktion Beobachtet	Berechnet
0	0,038 | 0,043	0,042
	0,040 | 0,047	
0,174	0,276 | 0,279	0,281
0,277	0,419 | 0,431 | 0,420	0,422
0,348	0,505 | 0,527	0,520
0,554	0,809	0,802
0,696	0,997 | 1,003	0,997
	0,996 | 1,000	
0,739	1,053 | 1,051	1,056
0,924	1,309 | 1,310	1,310
1,108	1,543	1,562

Wie ersichtlich, können die beobachteten Werte mit guter Genauigkeit durch eine einfache lineare Formel, $E = 0{,}042 + 1372\,c$, wiedergegeben werden, in der E die Extinktion für die Schichtdicke 1 *cm* und c die Konzentration in Mol/Liter bedeutet. Die Konzentration läßt sich demnach aus der gefundenen Extinktion nach der Formel $c = 7{,}29 \times 10^{-4}\,(E - 0{,}042)$ Mol/Liter bzw. $0{,}0423\,(E - 0{,}042)$ *mg/ccm* berechnen.

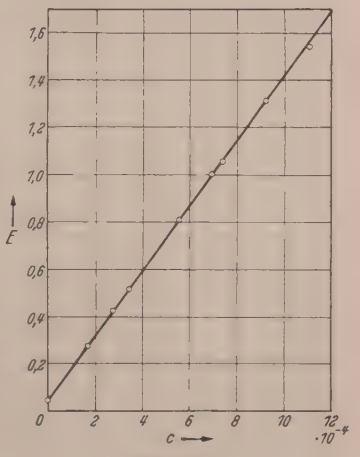


Abb. 19.

Die Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wie aus Tabelle II hervorgeht, findet man auch bei Abwesenheit von Aceton eine gewisse Lichtabsorption, und die Extinktion der Lösung ist die Summe der Extinktion des Farbstoffs und derjenigen des Lösungsmittels. Die Größe dieser Lösungsmittelkorrektion bei verschiedenen Wellenlängen geht aus der unteren Kurve in Abb. 20 (S. 102) hervor (Skala links). Die obere Kurve zeigt die Extinktion des Farbstoffs nach Abzug der Lösungsmittelkorrektion und ausgedrückt in Prozenten der Extinktion bei 508,6 mμ (Skala rechts). Wie ersichtlich, besitzt die Absorptionskurve

eine sehr charakteristische Form mit einem Minimum bei etwa 463 mμ und einem Maximum bei etwa 495 mμ. Bei analytischen Bestimmungen nach der vorliegenden Methode kann man sich daher durch Messungen bei ein paar verschiedenen Wellenlängen leicht davon überzeugen, daß die beobachtete Lichtabsorption wirklich von Aceton herrührt und nicht etwa von Acetaldehyd, der — wie weiter unten gezeigt werden soll — unter denselben Umständen ebenfalls eine Farbenreaktion mit Vanillin gibt. Für diese vergleichenden Extinktionsmessungen wurde in der vorliegenden Arbeit in erster Linie neben 508,6 mμ die Wellenlänge 467,8 mμ benutzt, die ebenfalls im Spektrum der Cadmiumamalgam-Lampe vorkommt. Eine größere Zahl von Messungen bei verschiedenen Acetonkonzentrationen ergab, daß die korrigierte Extinktion bei der letzteren Wellenlänge 88,2% derjenigen bei 508,6 mμ beträgt. Die beobachteten Werte schwankten zwischen 87,2 und 89,1%.

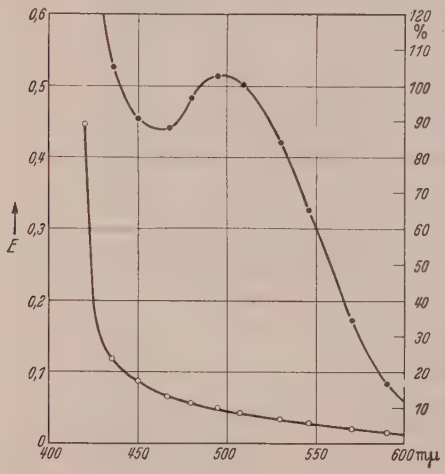


Abb. 20.

Aus der Form der Absorptionskurve kann man schließen, daß genaue analytische Bestimmungen nach dem vorliegenden Verfahren auch ohne größere spektrale Reinheit des angewendeten Lichtes gemacht werden können, und daß daher auch ein mit Farbfiltern arbeitendes Photometer, wie das Pulfrich-Photometer, mit Vorteil benutzt werden kann. Sowohl das Maximum als auch das Minimum in der Kurve sind flach ausgebildet. Es gibt darum zwei ziemlich weite Wellenlängengebiete, in denen der Extinktionskoeffizient beinahe konstant ist. Bei Anwendung von Filtern, die diese Wellenlängen durchlassen, ist zu erwarten, daß Schwierigkeiten bei der Ablesung durch ungleiche Färbung der zwei Gesichtsfelder nicht entstehen werden, und daß die Abhängigkeit zwischen Extinktion und Konzentration durch eine lineare Formel ausgedrückt werden kann. Die zum Pulfrich-Photometer gehörigen Filter S 50 und S 47, deren Filterschwerpunkte angeblich bei 494 bzw. 463 mμ liegen, dürften sich gut für den Zweck eignen.

Einfluß von Acetaldehyd und Formaldehyd.

Um festzustellen, inwieweit die Acetonbestimmung durch die Anwesenheit von Acetaldehyd und Formaldehyd gestört wird, wurden

Lösungen dieser Stoffe in gleicher Weise wie die Acetonlösungen behandelt; die Extinktion wurde dann nach einer Erhitzungszeit von 45 Min. bei verschiedenen Wellenlängen gemessen.

Der benutzte Acetaldehyd war Kahlbaums „Acetaldehyd für wissenschaftliche Zwecke". Um etwa anwesenden Paraldehyd zu entfernen, wurde eine Wasserlösung hergestellt und der Destillation unterworfen. Der zuerst übergehende Anteil wurde in einer eisgekühlten, mit Wasser beschickten Vorlage aufgefangen. Die Konzentration der so erhaltenen Stammlösung wurde nach der Bisulfitmethode bestimmt[1]). Die Resultate finden sich in Tabelle III, welche die Extinktionswerte für die Schichtdicke 1 *cm* nach Abzug der Lösungsmittelkorrektion wiedergibt.

Tabelle III.

Wellenlänge	c = 1,20 *g/l*		c = 0,160 *g/l*		c = 0,048 *g/l*	
mμ	E	E/c	E	E/c	E	E/c
450	—	—	—	—	0,620	12,9
460	—	—	1,18	7,4	—	—
467,8	—	—	0,680	4,25	0,168	3,50
480	—	—	0,294	1,84	0,053	1,10
495	—	—	0,116	0,73	0,010	0,21
508,6	2,06	1,72	0,056	0,35	— 0,001	(— 0,02)
530	1,13	0,94	0,019	0,12	—	—
546,1	0,735	0,61	—	—	—	—
570	0,391	0,33	—	—	—	—
590	0,250	0,21	—	—	—	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, gibt Vanillin auch mit Acetaldehyd eine Farbenreaktion[2]). Diese ist jedoch von ganz anderem Charakter als diejenige mit Aceton. Mit zunehmenden Wellenlängen nimmt die Lichtabsorption stetig ab, und zwar um so schneller, je niedriger die Aldehydkonzentration ist. Von einer Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion kann darum keine Rede sein. Dies geht sehr deutlich hervor, wenn man die auf 1 *g*/Liter umgerechneten Extinktionswerte (E/c) für verschiedene Konzentrationen vergleicht. Anstatt bei einer gegebenen Wellenlänge von der Konzentration unabhängig zu sein, nehmen die Werte bei Abnahme der Konzentration stark ab, und zwar um so schneller, je größer die Wellenlänge ist. Während die Lichtabsorption bei der höchsten untersuchten Aldehydkonzentration (1,20 *g*/Liter) sich über das ganze untersuchte Wellenlängengebiet erstreckt, beginnt sie bei der niedrigsten Konzentration (0,048 *g*/Liter)

[1]) Vgl. S. Hähnel, Svensk Kemisk Tidskrift **47**, 275 (1935). — [2]) Besondere Versuche zeigten, daß die Anwesenheit von Vanillin für das Zustandekommen der Färbung notwendig ist.

erst bei etwa 500 mμ merkbar zu werden. Die Acetonbestimmung nach der vorliegenden Methode wird also durch die Anwesenheit von Acetaldehyd in Konzentrationen bis zu etwa 0,05 *g* im Liter nicht gestört, wenn die Extinktionsbestimmung beispielsweise bei 508,6 mμ ausgeführt wird. Bei Anwendung des Pulfrich-Photometers und des obengenannten Lichtfilters S 50 wird die zulässige Aldehydkonzentration etwas niedriger sein. Jedenfalls geht aber aus den Versuchen hervor, daß die spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Aceton in der betreffenden Hinsicht der sonst allgemein benutzten Methode von J. Messinger[1]) entschieden überlegen ist. Ein weiterer Vorzug liegt darin, daß man durch Extinktionsmessungen bei zwei passend gewählten Wellenlängen, beispielsweise 508,6 und 467,8 mμ, leicht kontrollieren kann, ob die anwesende Aldehydmenge nicht zu groß ist.

Eine Aldehydkonzentration von 0,048 *g*/Liter entspricht $1{,}1 \times 10^{-3}$ Mol/Liter und ist somit von der gleichen Größenordnung wie die Acetonkonzentrationen in Tabelle II (S. 101).

Formaldehyd gibt keine Farbenreaktion mit Vanillin. In einem Versuch mit einer Formaldehydlösung, die durch Verdünnen von Formalin hergestellt worden war und 1 *g* Formaldehyd im Liter enthielt, wurden bei den Wellenlängen 508,6 und 467,8 mμ die Extinktionen 0,041 und 0,060 beobachtet gegen im Mittel 0,042 bzw. 0,065 für reines Wasser.

Destillationsversuche mit Acetonlösungen.

Nach der beschriebenen Methode können Acetonmengen von einigen hundertstel Milligramm mit einer Genauigkeit von 1—2% bestimmt werden. Hierfür ist aber erforderlich, daß diese Quantität in einem so kleinen Volumen wie 1 *ccm* vorliegt. Wenn die Methode zur analytischen Bestimmung von Acetonmengen dieser Größenordnung angewendet werden soll, muß die Probe daher im allgemeinen zuerst durch fraktionierte Destillation auf ein kleines Volumen gebracht werden. Hierfür wurde die in Abb. 21 (S. 105) abgebildete Apparatur benutzt. Sie besteht aus einem Rundkolben aus Jenaer Glas (250 *ccm* Inhalt), der unter Verwendung eines Normalschliffs mit einem Destillationsaufsatz verbunden ist, der aus einer Glasspirale und einer 30 *cm* hohen Destilliersäule mit Glasperlen besteht. Die Glasspirale dient nicht nur als Kühler, sondern erfüllt auch den Zweck, die Starrheit der Apparatur zu mildern. Der linke Teil des Apparates ist während der Destillation ganz von einem mit Wasser und Eis gefüllten Glaszylinder umgeben. Sein unterster Teil dient als Vorlage und besteht aus einem unten zugeschmolzenen Glasrohr (Durchmesser 7,5 *mm*), das bis zu einem Volumen von 4 *ccm* in Zehntel-Kubikzentimeter eingeteilt ist. Die obere Verlängerung dieses Rohres,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 696 (1890).

die man während der Destillation mit einem Gummistopfen verschließt, ist etwas erweitert, so daß eine 5 *ccm*-Vollpipette bis zum Boden der Vorlage eingeführt werden kann. Mit Hilfe dieser Pipette wird das Destillat nach vollendeter Destillation, und nachdem sein Volumen abgelesen worden ist, durch wiederholtes Aufsaugen gründlich durchgemischt und dann der Hauptteil in ein Probierrohr übergeführt. Wenn die spektralphotometrische Analyse nicht sofort ausgeführt werden sollte, wurde das Probierrohr mit einem gut passenden Korkstopfen verschlossen und in Eiswasser aufbewahrt.

Abb. 21.

Um die Destillation mit genau abgepaßter Geschwindigkeit ausführen zu können, wurde ein Gasbrenner nach B. Landmann benutzt, der eine genaue Regulierung des Gasstromes zuläßt.

Die Resultate der ausgeführten Destillationsversuche gehen aus Tabelle IV hervor. Die vorgelegte Acetonmenge betrug in sämtlichen Fällen 0,0483 *mg*, das Volumen des Destillats etwa 3,5 *ccm*. Die Destillationszeit ist von dem Zeitpunkt an gerechnet, bei dem der erste Tropfen Destillat im Seitenrohr erschien.

Tabelle IV.

Flüssigkeitsvolumen . . . *ccm*	100	100	100	100	100	25
Destillationszeit . . . . Min.	2,5	11	19	30	38	45
Wiedergefundene Menge . . *mg*	0,0466	0,0472	0,0482	0,0491	0,0485	0,0480
„ „ . . %	96,5	97,8	99,8	101,6	100,4	99,4

Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse wurde im folgenden immer eine Destillationszeit von wenigstens 20 Min. bei einem Flüssigkeitsvolumen von höchstens 100 *ccm* gewählt.

Acetonbestimmungen in Milch.

Die Tatsache, daß Aceton ein normaler Bestandteil der Milch ist, scheint zuerst von N. O. Engfeldt[1]) einwandfrei gezeigt worden zu sein. Zum Nachweis des Acetons sowie zur annähernden Schätzung seiner Menge benutzte er die Farbreaktion von Frommer mit Salicylaldehyd und Kaliumhydroxyd[2]), während für die quantitativen Bestimmungen die Methode von J. Messinger angewendet wurde. Vor der Destillation mußte die Milch von den anwesenden Eiweißkörpern befreit werden, da sie sonst so stark schäumte, daß eine Verunreinigung des Destillats durch übergehende Milch beinahe unvermeidlich war. Für diesen Zweck wurden 100 *ccm* Milch und 240 *ccm* Wasser mit 40 *ccm* 10%iger Gerbsäurelösung gemischt, umgeschüttelt und durch ein großes Faltenfilter filtriert. Um Acetonverluste zu vermeiden, wurde der Trichter beim Filtrieren bedeckt gehalten und die Fällung so viel wie möglich durch wiederholtes Aufgießen von destilliertem Wasser ausgewaschen. Bei der Destillation wurde Talkum zugesetzt, um das Stoßen zu verhindern.

Bei der Untersuchung von frischgemolkener Kuhmilch stimmte die colorimetrisch geschätzte Acetonmenge mit der aus dem Jodverbrauch berechneten gut überein. Engfeldt fand indessen, daß die Milch sich bei der Aufbewahrung äußerst schnell verändert und hierbei u. a. flüchtige reduzierende Substanzen bildet, die auf das Resultat störend einwirken. Ein unmittelbarer Zusatz von Borsäure zur Milch bei der Probenahme verminderte die Bildung dieser störenden Substanzen in beträchtlichem Grade, schien sie aber doch nicht vollständig aufzuheben. In den Fällen, in denen die Milch nicht unmittelbar bearbeitet werden konnte, wurde das Destillat daher mit Perhydrol und Kalilauge behandelt und einer erneuten Destillation unterworfen.

Der von Engfeldt gefundene Jodverbrauch betrug für 100 *ccm* Kuhmilch 0,15—0,25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, entsprechend einem Acetongehalt von 1,45—2,42 *mg* je Liter.

Die Versuche des Verfassers wurden einfach so ausgeführt, daß 20 *ccm* Milch nach Zusatz von 80 *ccm* Wasser und ein paar Siedesteinchen im oben beschriebenen Apparat der Destillation unterworfen wurden. Im Anfang schäumte die Flüssigkeit stark, und das Erhitzen mußte mit einer gewissen Vorsicht geschehen, um ein Überschäumen zu verhüten. Es bot aber keine Schwierigkeit, zu verhindern, daß der Schaum höher als bis zur Mitte der Glasspirale empordrang. Sehr bald begann das Schäumen nachzulassen, so daß die Flamme vergrößert werden konnte, und nach einiger Zeit konnte die Destillation in ganz normaler Weise

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **95**, 337 (1915). Vgl. Ch. Barthel, Die Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten, 4. Aufl., Berlin (1928). — [2]) Vgl. N. O. Engfeldt, Klin. Wochenschrift **52**. 458 (1915); vgl. diese Ztschrft. **55**, 203 (1916).

ausgeführt werden. Die Zeit vom Beginn des Erhitzens bis zum Erscheinen des ersten Tropfens Destillat betrug 11—16 Min. und die ganze Destillation nahm daher nur etwa 35 Min. in Anspruch.

Zunächst wurden drei Proben käuflicher Milch von nicht näher bekanntem Ursprung in dieser Weise untersucht. Das Volumen des Destillats schwankte zwischen 3,50 und 3,90 *ccm*. Die gefundenen Acetonmengen betrugen, aus der Extinktion bei 508,6 mμ berechnet, 0,0515, 0,0544 und 0,0527 *mg*, entsprechend 2,58, 2,72 und 2,64 *mg* im Liter. Wie ersichtlich, sind diese Werte von derselben Größenordnung wie die von Engfeldt gefundenen, liegen aber sämtlich etwas höher als die seinigen. Für alle drei Destillate wurde die Extinktion auch bei 467,8 mμ bestimmt. Die für Lösungsmittelabsorption korrigierten Werte betrugen 92, 90 und 91% der Extinktion bei der erstgenannten Wellenlänge und lagen somit etwa 3% über der Kurve in Abb. 20 (S. 102), was auf einen geringen Aldehydgehalt deuten kann. In einem Fall wurden die prozentualen Extinktionen auch bei 495 und 530 mμ bestimmt. Die gefundenen Werte, 102 bzw. 83%, stimmen gut mit der Kurve überein. Es kann darum keinem Zweifel unterliegen, daß die beobachtete Lichtabsorption von Aceton hergerührt hat.

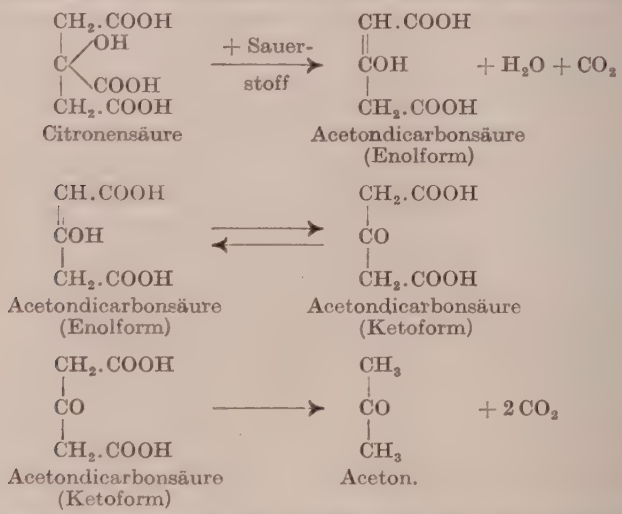
In drei Milchproben, die vom Institut für Haustierzüchtung, Viad, zur Verfügung gestellt worden waren und die von verschiedenen Kühen herrührten, wurden etwas niedrigere Acetongehalte gefunden (1,84, 1,97 und 2,23 *mg*/Liter). Eine vierte Probe dagegen, die von einer Kuh stammte, die 2 Tage vorher gekalbt hatte, aber, soweit bekannt, ganz gesund war, gab einen wesentlich höheren Wert (16,7 *mg*/Liter).

Versuche über die Bestimmung von Citronensäure durch Überführung in Aceton.

Auf die Tatsache, daß bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat in saurer Lösung Aceton gebildet wird, hat man ein analytisches Verfahren zur Bestimmung dieser Säure gegründet, an dessen Ausgestaltung sich u. a. D. Pratt[1]), J. J. Willaman[2]), A. I. Kogan[3]) und W. Bartels[4]) beteiligt haben. Pratt und Willaman bestimmen das Aceton durch Überführen in die schwerlösliche Quecksilberverbindung, während Kogan und Bartels das Verfahren von Messinger anwenden. Nach den Verfahren der genannten Forscher ist die Überführung der Citronensäure in Aceton nicht quantitativ, man muß vielmehr mit einem empirischen Faktor rechnen. K. Täufel und F. Mayr[5]) finden indessen,

[1]) U. S. D. A. Bur. of Chem. Circ. 88, 1 (1912); vgl. diese Ztschrft. 59, 259 (1920). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 2193 (1916); vgl. diese Ztschrft. 59, 259 (1920). — [3]) Diese Ztschrft. 80, 112 (1930). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 1 (1933); vgl. diese Ztschrft. 97, 223 (1934). — [5]) Diese Ztschrft. 93, 1 (1933).

daß die quantitative Überführung unter gewissen Umständen gelingt, nämlich wenn man hinreichend verdünnte (0,05%ige) Permanganatlösung benutzt und die Oxydation bei einem p_H-Wert von etwa 2 ausführt. Die Erklärung hierfür ist nach Täufel und Mayr in dem Reaktionsmechanismus zu finden, der durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



Da nicht nur die Citronensäure, sondern auch die Acetondicarbonsäure (besonders in der Enolform) und das Aceton vom Permanganat angegriffen werden können, müssen die Bedingungen so gewählt werden, daß diese Nebenreaktionen möglichst vermieden werden. Nach Täufel und Mayr ist bei p_H-Werten unter 1,9 das Oxydationspotential des Permanganats zu hoch, was zu Verlusten durch Oxydation von Acetondicarbonsäure führt, während oberhalb des p_H-Wertes 2,3 die Wasserstoff-Ionen-Konzentration nicht groß genug ist, um die zur raschen Decarboxylierung und zur Verhinderung der destruktiven Oxydation erforderliche Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Ketoseite der Acetondicarbonsäure zu bewirken.

Täufel und Mayr führen die Oxydation so aus, daß sie die 0,05%ige Permanganatlösung mit der konstanten Geschwindigkeit von einem Tropfen in der Sekunde in die siedende Lösung eintropfen lassen. Nach Beendigung der Oxydation wird noch etwa 15—20 Min. weiter destilliert, um alles Aceton überzutreiben.

Bei der Anwendung der Methode für die Bestimmung von Citronensäure in Wein bildet sich bei der Oxydation aus den anderen darin vorkommenden Säuren (Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure) Acetaldehyd, und aus dem Glycerin Formaldehyd. Der erstere kann durch Behandeln

des Destillats mit Permanganat und Schwefelsäure in der Kälte beseitigt werden, mit dem Formaldehyd gelingt dies aber unter denselben Umständen nicht. Die Verfasser sehen sich daher gezwungen, die Citronensäure vom Glycerin zu trennen, was sie — ebenso wie früher Bartels — durch Ausfällen der Citronensäure als Bariumsalz ausführen. Obwohl hierbei teilweise auch andere organische Säuren gefällt werden, gewinnen sie jedoch in dieser Weise noch einen anderen Vorteil, nämlich eine Verringerung der zu oxydierenden Substanz und damit einen Zeitgewinn bei der Destillation. Jedoch nimmt diese so viel Zeit in Anspruch, daß sie sich veranlaßt sehen, nur 10 *ccm* Wein für die Analyse anzuwenden. Die erhaltenen Acetonmengen werden hierdurch so klein, daß zwanzigstel oder dreißigstel normale Lösungen bei der Titrierung angewendet werden müssen. Auch bei Anwendung von 10 *ccm* Wein beträgt aber die Gesamtdauer der Destillation 1—1½ Stdn.

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, sind die Schwierigkeiten, die der Bestimmung von Citronensäure im Wein nach dem Acetonverfahren entgegenstehen, von solcher Art, daß die Anwendung der hier behandelten spektralphotometrischen Methode für diesen Zweck besonders aussichtsreich erscheinen muß. Um den Citronensäuregehalt des Weines, der sich nach Täufel und Mayr in den Grenzen von 0,13 bis 0,51 *g* im Liter bewegt, mit einer Genauigkeit von 0,01 *g*/Liter zu bestimmen, braucht man nur 1 *ccm* Wein für die Analyse anzuwenden. Unter solchen Umständen müßte es möglich sein, die Überführung der Citronensäure in Aceton durch oxydierende Destillation auch bei Anwesenheit der anderen Weinbestandteile[1]) in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen. Daß hierbei aus dem Glycerin Formaldehyd gebildet wird, ist, wie oben gezeigt, ohne Bedeutung, und der aus anderen Stoffen entstehende Acetaldehyd kann ohne Schwierigkeit beseitigt werden.

Was die Oxydationsgeschwindigkeit betrifft, so muß indessen folgendes in Betracht gezogen werden.

Wenn bei der Oxydation einer reinen Citronensäurelösung die experimentellen Bedingungen richtig gewählt sind, muß das zugesetzte Permanganat beinahe vollständig mit der Citronensäure reagieren und nur in sehr geringem Umfang mit den Zwischenprodukten. Wenn die Permanganatzufuhr mit einer konstanten Geschwindigkeit von p Mol in der Sekunde geschieht, wird also Acetondicarbonsäure (in der Enolform) mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2,5 p Mol/Sek. gebildet. Da die Säure ihrerseits monomolekular weiterreagiert (Reaktionskonstante k_1), wird sich eine Gleichgewichtskonzentration (e) einstellen $= \frac{2{,}5\,p}{k_1 V}$, wobei V das Flüssigkeitsvolumen bedeutet. Wird die Menge der

[1]) Außer natürlich dem Alkohol, der leicht zu entfernen ist.

nicht oxydierten Citronensäure mit C und ihre Konzentration mit c bezeichnet, ist $c = \frac{C}{V}$. Der jeweils entstehende Analysenfehler beträgt $\frac{k_2 e}{k_3 c} = \frac{2{,}5\, k_2}{k_1 k_3} \times \frac{p}{C}$, wo k_2 und k_3 die Reaktionskonstanten für die Reaktion des Permanganats mit Acetondicarbonsäure bzw. Citronensäure sind.

Abb. 22.

Wenn es gilt, die Citronensäure mit einer gewissen prozentualen Genauigkeit zu bestimmen, darf man daher das Permanganat nur mit einer bestimmten Geschwindigkeit zusetzen, die der anwesenden Citronensäuremenge proportional ist. Mit anderen Worten, wenn das Permanganat mit konstanter Geschwindigkeit zugeführt wird, darf — unabhängig von der Menge der zu bestimmenden Citronensäure — die Oxydationszeit einen gewissen Wert nicht unterschreiten. In dieser Hinsicht bietet also der Übergang zu einem Mikroverfahren keine Vorteile.

Die unten angeführten Versuche zeigen aber, daß die Oxydationszeit bei reinen Citronensäurelösungen keineswegs übermäßig lang zu sein braucht. Diese Versuche wurden mit der in Abb. 22 abgebildeten Apparatur ausgeführt, deren nähere Beschreibung sich erübrigen dürfte. Mit Hilfe des abgebildeten Glaszylinders wurde die Vorlage (Volumen etwa 100 *ccm*) samt den dazu führenden Glasröhren während der Destillation mit Eiswasser gekühlt. Das im Destillat befindliche Aceton wurde, wie früher beschrieben, durch fraktionierte Destillation angereichert.

Die vorgelegte Citronensäure (Kahlbaums Citronensäure nach Sørensen) betrug 0,372 *mg*, das Flüssigkeitsvolumen vor Beginn der oxydierenden Destillation etwa 70 *ccm*. Um den p_H-Wert der Lösung während der Oxydation auf dem gewünschten Wert von etwa 2,0 zu halten, wurden 2 *ccm* der von Täufel und Mayr angegebenen Pufferlösung (0,5 Mol. H_3PO_4 + 0,5 Mol. KH_2PO_4 im Liter) zugesetzt.

Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde in der Weise variiert, daß die Konzentration der Permanganatlösung verändert wurde, während die Geschwindigkeit, mit der die Lösung zugesetzt wurde, möglichst konstant auf 1 Tropfen je Sekunde = etwa 2 *ccm*/Min. gehalten wurde. Um das gebildete Aceton schnell zu entfernen, wurde die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden gehalten. Die überdestillierte Wassermenge betrug etwa 2,5 *ccm*/Min. Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Oxydationszeit beziehen sich auf den Zeitpunkt, wo sichtbare Färbung der Flüssigkeit zuerst beobachtet wurde. Die wirklichen Oxydationszeiten müssen aber nicht unwesentlich kürzer gewesen sein. Ein besonderer Versuch mit reinem Wasser zeigte nämlich, daß ein Permanganatzusatz von wenigstens 0,06 *mg* erforderlich war, um 100 *ccm* Wasser sichtbar anzufärben. Da die für die Oxydation von 0,372 *mg* Citronensäure benötigte Menge Permanganat nur 0,112 *mg* beträgt, muß also bei dem erwähnten Zeitpunkt ein prozentual bedeutender Überschuß an Permanganat vorgelegen haben. Beim Auftreten der Färbung wurde daher das Zutropfen sofort abgebrochen und die Destillation durch kurzes Erhitzen mit voller Flamme (8 *ccm* Destillat je Minute) vollendet.

Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.

Konzentration . . *mg* $KMnO_4$ im Liter	200	50	20	10	5
Oxydationszeit . . . . . Min.	0,5	2	3,75	6,25	13,5
Zeit der ganzen Destillation . . „	7	10	11	14	15
Citronensäure wiedergefunden . . *mg*	0,152	0,319	0,353	0,367	0,377
„ „ . . %	40,8	85,7	95,0	98,6	101,3

Nach diesen Ergebnissen dürfte eine Oxydationszeit von etwa 10 Min. ausreichen, um bei reinen Citronensäurelösungen zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Was die Oxydation der Citronensäure bei Anwesenheit größerer Mengen anderer oxydierbarer Stoffe betrifft — was den Verhältnissen bei der Analyse von Wein und Fruchtsäften entspricht —, sei hier nur hervorgehoben, daß jene oxydierbaren Stoffe die Acetondicarbonsäure in ganz ähnlicher Weise vor Oxydation schützen können wie die Citronensäure. Es erscheint darum in solchen Fällen nicht notwendig, wie dies in der Arbeit von Täufel und Mayr geschehen ist, das Oxydationsmittel mit derselben geringen Geschwindigkeit zuzuführen, wie wenn die Citronensäure allein in der Lösung zugegen wäre, wodurch man notwendigerweise zu sehr langen Oxydationszeiten kommt. Näheres hierüber kann aber nicht gesagt werden, wenn man die relativen Geschwindigkeiten nicht kennt, mit denen die in Frage kommenden Stoffe mit Permanganat reagieren. Versuche hierüber sind im Gang.

Zusammenfassung.

Es wird ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen beschrieben, das sich auf die bekannte Farbenreaktion mit Vanillin und Kalilauge gründet.

Nach diesem Verfahren kann Aceton auch bei Anwesenheit von Formaldehyd sowie von mäßigen Mengen Acetaldehyd bestimmt werden.

Es wird gezeigt, daß die Methode u. a. dazu benutzt werden kann, um den Acetongehalt der Milch in einfacher Weise zu bestimmen. Die Anwendung für die Bestimmung von Citronensäure wird an Hand von orientierenden Versuchen diskutiert.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

K. Fresenius.

Ein Vakuumröhrenvoltmeter und seine Anwendung für potentiometrische Fällungstitrationen beschreiben L. E. West und R. J. Robinson[1]). Die Verfasser beschreiben eingehend die benutzte Apparatur

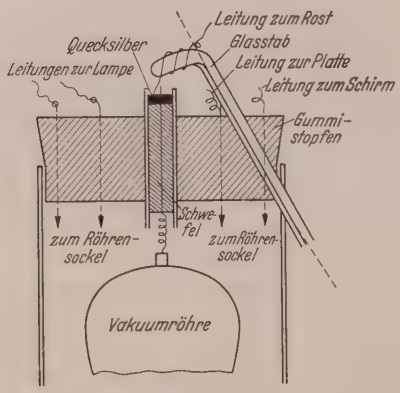


Abb. 23.

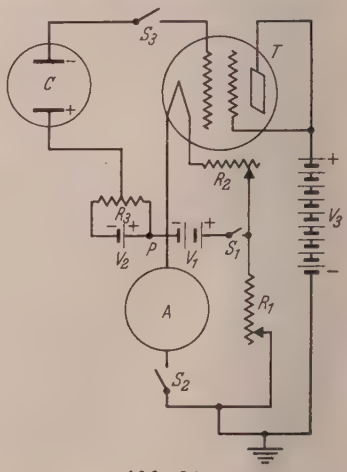


Abb. 24.

(Abb. 23 und 24) und sodann ihre Erfahrungen bei der Bestimmung von Sulfat, Chlorid und Magnesium. Die zahlreichen Einzelheiten sind im Original einzusehen. K. Fresenius.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 476 (1940).

Über die qualitative Feststellung des EisenII-cyanid-Ions berichtet W. C. Oelke[1]). Er löst die Schwierigkeit, die die meisten Chemiker mit der Unterscheidung zwischen Berliner- und Turnbullsblau haben, durch die Verwendung von Titantetrachloridlösung zur Ausfällung der EisenII-cyanid-Ionen, wobei die schwach gelbe Lösung des Reagenses in verdünnter Salzsäure eine rötlichbraune, flockige, in 6 m-Salzsäure unlösliche Ausfällung gibt. EisenIII-cyanide geben über einen großen Bereich der sauren Reaktion keine Fällung. Die einzige Störung der Reaktion tritt bei stark oxydierenden Agenzien wie Chromaten oder Nitriten ein. die die EisenII-cyanide oxydieren. Die Untersuchung über die Natur dieser Fällung ist noch im Gange. K. Fresenius.

Eine neue Form von Zangen für Verbrennungsschiffchen bringt H. F. Priest[2]) in Vorschlag: Wie Abb. 25 zeigt, ist a eine Messingscheibe von solchem Durchmesser, daß sie bequem in das Verbrennungsrohr paßt. b b sind kleine Greifbacken, die sich derart um die Scheibe a drehen können, daß das Ganze bequem im Rohr gleitet. Wenn die Greifbacken parallel stehen, schließen sie sich der Breite des zu verwendenden Ver-

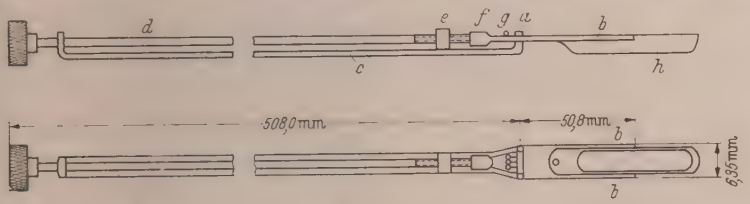


Abb. 25.

brennungsschiffchens h an. c ist eine Stange, die am unteren Ende von a befestigt und etwa doppelt so lang ist wie die Entfernung, die im Rohr erreicht werden muß. Das andere Ende ist als Führung für d aufwärts gebogen. d ist eine mit einem gerillten Knopf zum Drehen versehene Stange, die eine mit eingeschnittenem Gewinde versehene Stelle hat, auf der der ebenfalls mit Gewinde versehene Block e sich bewegen kann, der an Stange c befestigt ist. f ist ein Kegel am Ende von d, gegen den die kurzen Enden der Greifbacken b b passen. g ist eine Spiralfeder, die die kurzen Enden der Greifbacken dicht gegen den Kegel hält. — Zum Gebrauch dreht man d mittels des geriffelten Knopfes; wenn d nun zufolge des Gewindeteils in e vorwärts rückt, so werden die gebogenen Enden von b b auseinander getrieben und dadurch fassen die Greifbacken fest um das Schiffchen. Vor dem Einsetzen in den Verbrennungsofen stellt man das Schiffchen auf eine flache Unterlage, setzt die Zange darum und zieht sie zusammen. Dann schiebt man das Ganze in das Verbrennungsrohr im Ofen bis zu einer vorher am Stab d bestimmten Marke, läßt durch Drehen die Greifbacken sich wieder lösen und zieht die Zange wieder weg. Die Scheibe a führt die Zange, so daß das Schiffchen auch beim Loslassen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 498 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 473 (1940).

nicht umfallen kann. Um das Schiffchen wieder aus dem Rohr herauszunehmen, schiebt man die Zange bis zur Marke in das Rohr ein, dreht d, bis die Spannung anzeigt, daß das Schiffchen festgehalten wird, und zieht dann das Schiffchen leicht und sicher heraus. Man kann das Instrument auch in undurchsichtigen Rohren benutzen, nur nicht in glühenden Rohren, die eine Temperatur von über 500° C haben, weil bei solcher Temperatur die Messingteile und die Feder Schaden leiden.

K. Fresenius.

Einen Apparat zur Konstanthaltung des Niveaus in einem Wasserbad und in einem Destillierkolben beschreibt F. E. Holmes[1]): Die eine Form (Abb. 26 A), die für das Wasserbad bestimmt ist, das zur Erwärmung emp-

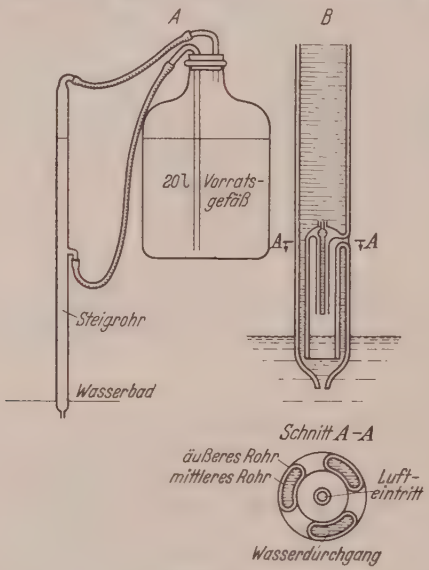


Abb. 26.

Abb. 27.

findlicher serologischer Präparate in destilliertem Wasser dient, um Kesselsteinbildung zu vermeiden, besteht aus einem Glasrohr von etwa 25 *mm* Durchmesser und einer Länge, die bis zur ganzen Höhe einer Vorratsflasche reicht. Abb. 26 B zeigt den unteren Teil vergrößert. Eine zweite Vorrichtung dient dazu, aus einem kleinen Destillierkolben große Flüssigkeitsmengen abzudestillieren. Abb. 27 zeigt die Anordnung.

K. Fresenius.

Eine genaue Zeitmeßvorrichtung für Viscositätsbestimmungen haben E. M. Fry jun. und E. L. Baldeschwieler[2]) beschrieben. Eine besondere Schwierigkeit, die Frage nach einer wirklich gleichmäßigen Stromquelle, lösen sie durch Einrichtung eines besonderen Generators mit

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 483 (1940). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 472 (1940).

konstantem Stromwechsel, der mit einem in einem teilweisen Vakuum eingeschlossenen Stimmgabeloscillator ausgerüstet ist und den damit betriebenen fabrikfertigen Instrumenten eine Genauigkeit von mehr als 10:1 Million verleiht, selbst wenn Wechselschwankungen von ± 2 und Spannungsschwankungen von ± 10 Volt in der Kraftquelle vorkommen. Man verwendet dabei Radioröhren, wie man sie in jedem Radiogeschäft kaufen kann. Man braucht den Generator nur anzulassen, wenn man ihn braucht. Der Generator liefert 8 Watt und man braucht bei der besonders hohen Drehzahl nur einen schwachen Motor. Dazu gehört weiter ein von einem Motor angetriebener Unterbrecher mit 600 Umdr./Min., dessen Unterbrechungsstellen so angebracht sind, daß bei einer Stellung von 135° der Strom geöffnet, bei 225° geschlossen ist. Die Kapazität des über den Unterbrechungspunkten quer liegenden Kondensators muß experimentell ermittelt werden. Zum Ausgleich von Stromstärkeschwankungen dient noch ein veränderlicher Transformator, dessen Voltmeter nahe bei den Zähluhren steht, so daß er leicht mit letzteren überwacht werden kann. Mit Wechselstrom betriebene Anlagen bieten dann keinerlei Schwierigkeiten, so daß man bis zu 20 Zähluhren gleichzeitig in Betrieb haben kann. Man kann dann die Zähluhren gegeneinander kontrollieren, indem man sie paarweise zusammen laufen läßt und so jeden Fehler des Ablesenden ausschaltet. Die Genauigkeit auch bei einer kurzzeitigen Bestimmung beträgt bei dieser Einrichtung $\pm 0{,}1$ Sek. und man arbeitet am besten und mit der größten Genauigkeit von weniger als 0,1%, wenn man Gesamtausflußzeiten von etwa 100 Sek. oder mehr anwendet. — Der Arbeit ist ein Photo der Apparatur und ein Schaltungsschema beigegeben. K. Fresenius.

Einen Saugfiltrierapparat, mit dem man **Filtratmuster unter konstantem Druck ziehen kann, haben E. T. Fukunaga und L. A. Dean**[1]) **konstruiert. Für normales Arbeiten mit dem Apparat (Abb. 28) stehen alle Hähne offen, so daß das Filtrat nach dem Saugkolben abfließen kann. Um eine Probe des Filtrats zu ziehen, schließt man zuerst Hahn A so, daß sich der Raum I mit der gewünschten Menge füllen kann, schließt dann Hahn B, dreht den Hahn C so, daß der Raum I unter Atmosphärendruck kommt und läßt dann das Filtrat durch Drehen des Hahnes A in die zweite Lage ab. Dann schließt man A, dreht den Hahn C in die Ablaßstellung und öffnet langsam Hahn B. Die Flüssigkeit, die sich inzwischen in Raum II gesammelt hatte, kann nun nach Raum I abfließen und abgezogen werden, oder sie kann**

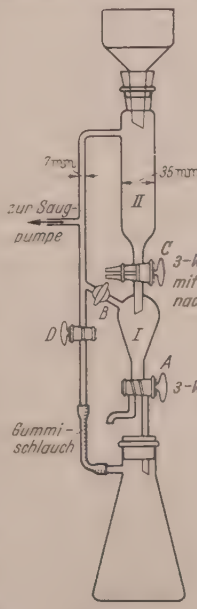


Abb. 28.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 471 (1940).

in den Saugkolben abfließen. Der Saugkolben kann nach Bedarf abgenommen werden, nachdem man Hahn A und D geschlossen hat.

K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner. Elisabeth Egenolf. K. Fresenius.

Platin. Zur Bestimmung des Platins in Kupellationsperlen gibt W. B. Pollard[1]) eine Methode der Mikrotitration an. Das nach Auflösung der Perle in Salpetersäure und Salzsäure in Lösung befindliche Platin wird zuerst mit ZinnII-chlorid zu zweiwertigem Platin reduziert. Die so erhaltene, stark gefärbte Lösung überschichtet man hierauf mit Benzol und titriert das Ganze mit einer Maßlösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat. Dieses Reagens gibt beim Zusatz zur PlatinII-salz-Lösung zuerst einen weißen Niederschlag, der beim Vermischen der Flüssigkeiten eine grünliche Färbung annimmt, um beim kräftigen Durchschütteln schließlich vollständig von der Benzolschicht aufgelöst zu werden. Der Endpunkt der Titration ist dann erreicht, wenn die anfangs durch das Platinosalz gefärbte wäßrige Lösung vollständig farblos geworden ist. Es befindet sich dann das gesamte Platin als Komplexsalz in der Benzolschicht gelöst, die dadurch eine schwache Gelbfärbung angenommen hat. Die Titration kann auch in Gegenwart von Gold vorgenommen werden. Soll jedoch dieses auch bestimmt werden, so ist eine Abtrennung vor der Platintitration nötig.

Herstellung der notwendigen Lösungen. Eine *ZinnII-chlorid-Lösung* stellt man sich her, indem man 400 *g* ZinnII-chlorid und 200 *ccm* konz. Salzsäure in ein Becherglas bringt und unter Zusatz von etwas granuliertem Zinn bei aufgelegtem Uhrglas einige Stunden lang erhitzt. Die durch Abdampfen verlorene Salzsäure muß hierbei laufend ergänzt werden. Schließlich filtriert man durch Asbestwolle (Büchner-Trichter!), wobei man eine vollkommen farblose Lösung erhalten soll. Nach dem Abkühlen setzt man noch 8 *mg* Kaliumjodid hinzu, das die Reduktionslösung wesentlich wirksamer machen soll.

Die *Maßlösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat* bereitet man wie folgt: Man löst 0,591 *g* des Salzes in einem 250 *ccm*-Meßkolben in wenig Wasser auf, fügt etwa 1 *g* Natriumhydroxyd hinzu und verdünnt schließlich auf 250 *ccm*. Diese Lösung wird mit der nachstehend beschriebenen Platinlösung, der sie äquivalent sein soll, eingestellt. Sie ist ziemlich beständig, doch empfiehlt es sich trotzdem, von Bedarf zu Bedarf jedesmal eine neue Lösung herzustellen.

Eine *Standard-Platin-Lösung* stellt man her, indem man 0,5 *g* reines Platin in Blattform in einem Becherglas mit 6 *ccm* konz. Salzsäure und 2 *ccm* konz. Salpetersäure auflöst und auf 500 *ccm* auffüllt. Die so erhaltene Platinlösung enthält noch Nitrosoverbindungen, die jedoch die Platin-Titration keineswegs stören.

---

[1]) Bull. Inst. Min. Metallurgy, Nr. 400, S. 1 bis 9 (1938).

Arbeitsvorschrift. Das Edelmetallkorn, das auf 5 *mg* Silber nicht mehr als insgesamt 2 *mg* Gold und Platin enthalten darf und frei von unedlen Metallen sein muß, wird wie üblich gereinigt, ausgewalzt und in ein trockenes Reagensglas gebracht. Man versetzt mit 2 Tropfen Salpetersäure [D 1,3[1])] und erhitzt gelinde. Das Silber geht rasch in Lösung, während Gold und ein Teil des Platins ungelöst bleiben. Zeigt die erhaltene Lösung gelbe Färbung, so ist dadurch ein Hinweis auf die Anwesenheit von Palladium gegeben. Man setzt nun 6 *ccm* konz. Salzsäure zu und schüttelt kräftig durch, wodurch der anfangs gebildete Niederschlag von Silberchlorid wieder in Lösung gebracht wird. Bleibt dann ein unlöslicher dunkler Rückstand, so deutet dies auf das Vorhandensein von in Königswasser unlöslichen Metallen der Platingruppe hin. Man fügt dann Zinn^{II}-chloridlösung im Überschuß hinzu, und zwar wendet man bei der Bestimmung von 0,01—1 *mg* Platin bzw. der gleichen Gesamtmenge von Gold und Platin etwa 1 *ccm* der obigen Lösung an[2]). Erhitzt man nun die Lösung gerade bis zum Sieden, so wird das Gold als Metall abgeschieden, während das Platin in die zweiwertige Form übergeführt wird, wodurch sich eine stark gefärbte Lösung ergibt. Man kühlt ab und fügt 5 *ccm* Benzol hinzu, verschließt das Reagensglas mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig durch. Dabei werden die Goldteilchen von der Benzolschicht aufgenommen und bleiben darin in der Schwebe. Die wäßrige, gefärbte Lösung wird vollkommen klar und man kann, nachdem sich die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt haben, noch Platinmengen bis zu 0,01 *mg* deutlich an der Färbung der Lösung erkennen, wenn man das Reagensglas vor einen weißen Hintergrund hält. Ist Platin auf diese Weise nachgewiesen, so schreitet man zur Titration mit der oben beschriebenen Maßlösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat, wobei man sich einer Mikrobürette bedient. Zwischen den Zugaben muß stets kräftig durchgeschüttelt werden. Man titriert bis zur völligen Entfärbung der wäßrigen Schicht.

Abb. 29.

Diese Analysenvorschrift eignet sich zur Bestimmung von Platinmengen von 0,01—1 *mg*, wie Beleganalysen des Verfassers zeigen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Gold in Mengen bis zu 1 *mg* führt zu keiner Störung der Bestimmung. Will man jedoch — und das wird meist der Fall sein — den Goldgehalt ebenfalls ermitteln, so ist folgender Weg zu empfehlen: Das Edelmetallkorn wird, wie oben beschrieben, mit 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,3) und hernach mit 6 *ccm* konz. Salzsäure behandelt. Nach Abscheidung des Goldes mit Zinn^{II}-chlorid wird jedoch durch das in Abb. 29 gezeigte Mikrofilterröhrchen (F) filtriert. Das capillare Röhrchen ist zur Sammlung des Goldniederschlages an seinem unteren, erweiterten Ende mit Asbest beschickt. Das Filtrat wird mittels Vakuums in ein

[1]) Die angewendete Menge an Salpetersäure darf unter den obigen Bedingungen 4 Tropfen nicht übersteigen. — [2]) Man darf unter den vorliegenden Bedingungen im Höchstfalle 3 *ccm* der Zinn^{II}-chloridlösung verwenden.

zweites Reagensglas übergesaugt. Gewaschen wird mit 2 *ccm* konz. Salzsäure, die man aus einer 2 *ccm*-Pipette vom oberen Rand des Reagensglases zufließen läßt. Das im Asbestfilterchen zurückgehaltene Gold kann sofort einem vom Verfasser früher beschriebenen Titrationsverfahren[1]) zugeführt werden. Mit dem Filtrat aber verfährt man weiter, wie bereits oben beschrieben. Wie Beleganalysen bestätigen, eignet sich das Verfahren zur Bestimmung von 0,01—1 *mg* Gold bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,01—1 *mg* Platin. Die Genauigkeit der Methode ist durchaus zufriedenstellend. Bezogen auf eine Einwage von 100 *g* Probegut liegt die Erfassungsgrenze bei 0,1 *g*/Tonne Platin bzw. Gold. Nach Angabe des Verfassers beträgt der Zeitbedarf einschließlich der Bestimmung des Goldes nur rund 15 Min.

Die obige Analysenvorschrift muß dann eine geringe Abänderung erfahren, wenn die Silbermengen im Edelmetallkorn wesentlich höher sind als 5 *mg*. In diesem Falle muß vor der Behandlung mit Salpetersäure eine Scheidung mit Schwefelsäure vorgenommen werden. Zur Filtration benutzt man die bereits oben beschriebene Filtriervorrichtung. Die Weiterverarbeitung des Scheidungsrückstandes erfolgt dann genau nach der obigen Vorschrift.

Die angegebene Methode nimmt keine Rücksicht auf die Anwesenheit der übrigen Metalle der Platingruppe. Sind daher größere Mengen von diesen vorhanden, so muß ein anderes Verfahren benutzt werden. Besonders Palladium und Rhodium werden bei der Bestimmung des Platins mittitriert und verursachen so einen positiven Fehler in bezug auf den Platingehalt. Wohl aber kann man die Benzollösung nach beendigter Titration zum Nachweis von Palladium und Rhodium heranziehen. Beim Eindampfen dieser Lösung sollen charakteristische Nadeln und Stäbchen, die auch manchmal gedreht sind, hinterbleiben. Die Kryställchen verlieren jedoch ihre typische Gestalt, wenn größere Mengen von Palladium und Rhodium anwesend sind. Der Eindampfrückstand kann weiter in konz. Salpetersäure oder in Königswasser gelöst und die erhaltene Lösung auf Palladium und Rhodium geprüft werden.

Die Mikrotitration des Platins in Gegenwart anderer Platinmetalle betitelt sich eine Arbeit von W. B. Pollard[2]), die der Verfasser in unmittelbarem Anschluß an die oben referierte Abhandlung veröffentlicht hat. Wie bereits dort erwähnt, eignet sich das früher angegebene Verfahren zur Bestimmung des Platins in Gegenwart von Gold und Silber. Es berücksichtigt aber nicht die gleichzeitige Anwesenheit anderer Platinmetalle, von denen vor allem das Palladium stark störend wirkt[3]). Desgleichen dürfen unedle Metalle nicht anwesend sein. Mit der vorliegenden Arbeit nun gibt der Verfasser ein neues Verfahren bekannt, das die Anwesenheit sämtlicher Glieder der Platingruppe gestattet. Auch die unedlen Metalle stören in den Konzentrationen, in denen sie in Kupellationsperlen auftreten können, bei der neuen Ausführungsart nicht.

---

[1]) Analyst **62**, 597 (1937); vgl. diese Ztschrft. **120**, 264 (1940). — [2]) Bull. Inst. Min. Metallurgy, Nr. 406, S. 1 bis 11 (1938). — [3]) 1 *mg* Palladium täuscht bei der Titration 1,83 *mg* Platin vor!

Als wesentlichste Neuerung ist die Verwendung von ZinnII-bromid an Stelle des früheren ZinnII-chlorids als Reduktionsmittel zu betrachten. Mit ZinnII-bromid gelingt es nämlich, nicht nur das Gold, sondern auch das Palladium als Metall abzuscheiden, während das Platin wie früher bloß in die zweiwertige Stufe übergeführt wird. Das Palladium, das vor allen anderen Platinmetallen die Platintitration stören würde, wird so vorher entfernt. Was die übrigen Platinmetalle betrifft, so werden diese mit Ausnahme einer ganz geringen Rhodiummenge bereits bei der Auflösung des Edelmetallkorns in Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure zum Teil als unlöslicher Rückstand abgeschieden, zum Teil verflüchtigt. Die mit in Lösung gegangenen Rhodiummengen jedoch sind ohne Einfluß auf die Titration.

Herstellung der notwendigen Lösungen. Eine *ZinnII-bromid-Lösung* stellt man wie folgt her: Man bringt 10 *ccm* arsenfreie[1]) Bromwasserstoffsäure (D 1,265) und 1 *ccm* Brom in ein kleines Becherglas und fügt einige Zinngranalien hinzu. Es bildet sich gelbes ZinnIV-bromid, während das Brom verbraucht wird. Nun nimmt man eine Bürette von 25 *ccm* Inhalt, die mit Schlauch und Quetschhahn ausgestattet ist, und führt einen Pfropfen von Glaswolle ein, den man bis an die untere Mündung der Bürette vorschiebt. Hierauf beschickt man die Bürette in ihrer ganzen Länge mit Zinngranalien und füllt sie bis oben mit der eben bereiteten ZinnIV-bromidlösung. Nach dem Verschließen mit einem gut sitzenden Gummistopfen läßt man stehen, bis die Lösung in der Bürette vollständig farblos geworden ist. Dies ist ein verläßlicher Hinweis, daß alles Zinn in der zweiwertigen Form vorliegt. Sicherheitshalber kann man noch jene Flüssigkeitsmenge, die sich im untersten, mit Glaswolle beschickten Teil der Bürette befindet und mit den Zinngranalien nicht in unmittelbare Berührung gekommen ist, unten ablassen und wieder oben eingießen. Die so bereitete und verschlossen aufbewahrte ZinnII-bromidlösung ist stets gebrauchsfertig, man hat nur darauf zu achten, daß das verbrauchte Volumen jeweils sofort mit frisch bereiteter ZinnIV-bromid enthaltender Bromwasserstoffsäure ergänzt wird, so daß die Bürette immer bis oben gefüllt bleibt.

Eine *Maßlösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat* stellt man in der gleichen Weise her, wie dies bereits im vorangehenden Bericht beschrieben worden ist. Das gleiche gilt von der *Standard-Platinlösung*, die zum Einstellen und zur Kontrolle der Maßlösung dient. Zusätzlich kann vielleicht noch gesagt werden, daß die Maßlösung sehr lichtempfindlich ist und daher möglichst im Dunklen aufbewahrt werden muß. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, stets eine frisch bereitete Lösung zu verwenden.

Arbeitsvorschrift. Das Edelmetallkorn, das ein Gewicht von 6 bis 8 *mg* haben soll, muß eine solche Zusammensetzung aufweisen, daß auf 6 *mg* Silber nicht mehr als insgesamt 1,5 *mg* Gold und Platinmetalle kommen. Ist die Absolutmenge des Silbers wesentlich größer, d. h. handelt es sich

[1]) Der Arsengehalt darf 0,0005% nicht übersteigen. Tellur wirkt in ähnlicher Weise schädlich, doch ist mit dieser Verunreinigung kaum zu rechnen.

um ein bedeutend größeres Korn, so wird man vor dem Aufschluß mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure eine Scheidung mit Schwefelsäure durchführen, um so die Hauptmenge des Silbers vorweg zu entfernen. Man bringt das gereinigte und ausgewalzte Korn in ein Probierglas (15 *cm* lang und 2 *cm* im Durchmesser) und versetzt mit 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,3). Dann erhitzt man kurze Zeit, indem man das Probierglas möglichst schräg und mit dem Ende über eine beheizte Fläche hält. Das Korn wird je nach dem vorliegenden Gold-Platin-Verhältnis bei dieser Behandlung mehr oder weniger stark zerfallen. Sollte sich gleichzeitig Silbernitrat ausscheiden, so bringt man dieses durch Zusatz von 2 Tropfen Wasser wieder in Lösung. Ist Palladium anwesend, so wird die Lösung eine gelblichbraune Farbe aufweisen. Man fügt nun 6 *ccm* arsenfreie Bromwasserstoffsäure[1]) (D 1,26) hinzu und schüttelt unter Erwärmen kräftig durch, um das anfangs abgeschiedene Silberbromid wieder in Lösung zu bringen. Dies gelingt auch ohne weiteres, wenn die absolute Silbermenge 6 *mg* nicht wesentlich übersteigt. Die Lösung darf jedoch nach der Auflösung des Silberbromids nicht längere Zeit stehen gelassen werden, da sich sonst das Halogensilber zum Teil doch wieder abscheidet. Enthielt das Edelmetallkorn Kupfer, so zeigt die nun erhaltene klare Lösung purpurne Färbung, die jedoch von der Färbung des Palladiums überdeckt wird. Nach der Auflösung des Silberbromids erhitzt man weiter, bis sich die Lösung dunkelbraun färbt und eine beginnende Gasentwicklung von Brom und Nitrosylbromid eintritt. Man beläßt das Ganze, ohne zu kochen, etwa 5 Min. lang bei gelinder Hitze, um alles Gold und Platin in Lösung zu bringen. Leider läßt sich infolge der dunklen Farbe der Mischung der Lösungsvorgang nicht kontrollieren, doch ist die Auflösung erfahrungsgemäß nach dieser Zeit längst beendet. Man fügt hierauf einige Kryställchen von Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und erhitzt fast bis zum Sieden. Dadurch wird alles Brom sowie Nitrosylbromid, die beide die spätere Titration stören würden, unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Man wiederholt das Zusetzen von Hydroxylaminchlorhydrat[2]) mit nachfolgendem Erhitzen so lange, bis keine Entwicklung von Stickstoff mehr auftritt. Die Mischung hat nach dieser Behandlung eine blaßgelbe Farbe angenommen, so daß nach dem Absitzenlassen ein unlöslicher Rückstand, der aus den in Königswasser unlöslichen Gliedern der Platinoide besteht, leicht erkannt werden kann. Der Rückstand enthält dann alles Iridium, die noch nicht verflüchtigten Anteile von Osmium und Ruthenium, sowie alles Rhodium bis auf einen geringen Anteil. Ohne

[1]) Man kann die einwandfreie Beschaffenheit der Bromwasserstoffsäure leicht wie folgt erkennen: Man bringt 1 *ccm* der obigen Standard-Platinlösung zusammen mit 6 *ccm* der Bromwasserstoffsäure und 10 Tropfen der $Zinn^{II}$-bromidlösung in ein Probierglas und titriert mit der Maßlösung von Carbamat. Man wiederholt das gleiche, doch erhitzt man vor dem Titrieren zum Sieden und setzt dieses noch 5 Min. lang nach der Zugabe des $Zinn^{II}$-bromids fort. Hierbei darf sich kein Niederschlag bilden. Bei der nachfolgenden Titration muß sich dann derselbe Verbrauch an Maßflüssigkeit ergeben, wie er oben bei der Titration ohne vorangehendes Kochen erhalten wurde. — [2]) Unter den angegebenen Bedingungen können bis zu 0,2 *g* Hydroxylaminchlorhydrat angewendet werden, ohne daß dadurch die spätere Titration gestört würde.

vorher zu filtrieren, fügt man nun 10 Tropfen der obigen ZinnII-bromidlösung hinzu, erhitzt bis fast an den Siedepunkt und hält die Mischung etwa 5 Min. lang bei dieser Temperatur. Hernach kühlt man ab. Gold und Palladium werden durch diese Behandlung als Metalle gefällt, während das Platin in die zweiwertige Stufe übergeführt wird, wodurch die überstehende Lösung rotbraun gefärbt erscheint. Die Intensität dieser Färbung läßt bereits eine mengenmäßige Abschätzung des Platingehaltes zu. Man versetzt schließlich mit 5 *ccm* Benzol und schüttelt kräftig durch, wobei die Teilchen des Goldes sowie der Platinmetalle von der Benzolschicht aufgenommen und in der Schwebe gehalten werden. Man titriert nun aus einer Mikrobürette von 2 *ccm* Inhalt, die in hundertstel Kubikzentimeter geteilt ist, mit der obigen Maßlösung von Diäthyldithiocarbamat. Die wäßrige Lösung hellt sich hierbei immer mehr auf und der Endpunkt ist dann erreicht, wenn vollständige Entfärbung eingetreten ist. Enthielt die Probe jedoch größere Mengen Rhodium, so zeigt die austitrierte wäßrige Schicht eine schwache Gelbfärbung, die auch auf weiteren Zusatz von Maßlösung hin nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Diese Färbung des Rhodiums ist jedoch so wenig intensiv, daß das Erkennen des Endpunktes kaum getrübt wird. Die Benzolschicht kann man nach beendigter Titration durch die bereits früher beschriebene Mikrofiltriereinrichtung filtrieren und das Gold, das Palladium sowie die übrigen Platinmetalle zwecks nachfolgender Trennung und Bestimmung sammeln. Die Benzollösung selbst ist nach der Titration orange gefärbt. Diese Farbe schlägt jedoch in Olivgrün um, wenn man sie dem direkten Sonnenlicht aussetzt. Bringt man die olivgrüne Lösung aber wieder in diffuses Licht, so tritt eine Rückverfärbung in Orange ein. Dieser Wechsel kann viele Male wiederholt werden, doch tritt schließlich keine Umfärbung in Olivgrün mehr ein und die Lösung bleibt orange. Diese Umfärbungserscheinungen könnten als empfindlicher und charakteristischer Nachweis auf Platin Verwendung finden.

Die Leistungsfähigkeit der obigen Arbeitsvorschrift wurde durch eine große Zahl von Beleganalysen geprüft. Zu diesem Zwecke wurden Mengen an Platin von 0,1—1,3 *mg* zusammen mit 6 *mg* Silber und wechselnden Mengen an Gold sowie der übrigen Platinmetalle (0,1—0,5 *mg* Au, 0,1—1,2 *mg* Pd, 0,1—0,2 *mg* Rh, 0,03—0,16 *mg* Ir, 0,1—0,25 *mg* Ru und 0,12—0,25 *mg* Os) mit 1,2 *g* Blei abgetrieben; das erhaltene Edelmetallkorn wurde genau nach der beschriebenen Vorschrift weiterbehandelt. Die Abweichungen der Platinwerte von den Sollwerten betrugen durchweg einige wenige hundertstel Milligramm. Auch in bezug auf die Verläßlichkeit der Methode bei Gegenwart unedler Metalle werden zahlreiche Beleganalysen angegeben. Bei diesen Versuchen gelangten weit größere Mengen der einzelnen Metalle zur Anwendung, als sie normalerweise in Kupellationsperlen auftreten können. Durchschnittlich wurde je 1 *mg* der folgenden Elemente zugesetzt: Blei, Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismut, Antimon, Quecksilber, Selen, Tellur und Arsen. Die angewendete Platinmenge betrug bei sämtlichen Versuchen 1 *mg*. Es zeigte sich nun, daß die Metalle Blei, Cadmium, Zink, Eisen,

Nickel, Kobalt, Wismut in der angegebenen Menge praktisch ohne Einfluß sind. Die Gegenwart von Kupfer führt auch erst dann zu negativen Fehlern, wenn mehr als 1 *mg* anwesend ist. Größere negative Fehler ergaben sich bei Gegenwart der übrigen oben genannten Elemente. Die Abweichungen betrugen bei den Elementen Antimon, Quecksilber und Selen bis zu 0,09 *mg*, während die Anwesenheit von Arsen und Tellur die Bestimmung völlig unmöglich machte. Arsen und Tellur fällen nämlich das Platin unter den gegebenen Bedingungen noch vor der Titration als Metall aus. Im Vergleich zu der früher vom gleichen Verfasser angegebenen Methode der Platintitration kann gesagt werden, daß die vorliegende neue Arbeitsweise etwas schwieriger in der Durchführung ist und auch etwas mehr Zeit beansprucht. Man wird daher, wenn die Möglichkeit dazu besteht, die ältere Methode anwenden. Dies gilt für den Fall, daß das Edelmetallkorn praktisch frei von Palladium ist. Ob Palladium anwesend ist, zeigt sich ja bereits an der Farbe der Scheidungsflüssigkeit nach Behandlung der Perle mit Salpetersäure (siehe oben).

Zinn II-bromid und Bromwasserstoffsäure als Reagenzien auf Rhodium.

Wie bereits oben bemerkt, gehen bei Anwesenheit von Rhodium ganz geringe Mengen dieses Metalles mit in Lösung, wenn das Edelmetallkorn mit Salpetersäure geschieden wird. Diese Mengen stören die nachfolgende Platintitration nicht, doch ergeben sie beim Zusatz von Zinn II-bromid eine deutliche Gelbfärbung, die zum Nachweis von Rhodium in Kupellationsperlen herangezogen werden kann.

Man behandelt zu diesem Zweck das Korn genau wie oben beschrieben mit Salpetersäure und hernach mit Bromwasserstoffsäure. Nach Zugabe von Hydroxylaminchlorhydrat bis zur Entfärbung der Lösung setzt man noch 10 Tropfen der Zinn II-bromidlösung hinzu und erhitzt bis zum Siedepunkt. Bei Gegenwart von Rhodium ergibt sich eine deutliche Gelbfärbung. Diese ist bei Anwesenheit von 0,0005 *mg* Rhodium noch sichtbar. Es besteht nun die Gefahr, daß gleichzeitig anwesendes Zinn IV-bromid infolge seiner gelben Farbe den Nachweis stört. Um jeden Zweifel in dieser Hinsicht zu beseitigen, schüttelt man die mit Zinn II-bromid versetzte gelbe Lösung mit einigen Tropfen Amylacetat. Wenn sich an der Oberfläche ein gelber Ring von Amylacetat absetzt, so kann diese Gelbfärbung nur vom Rhodium stammen. Das Zinn IV-bromid ist nämlich in dem organischen Lösungsmittel vollkommen unlöslich. Durch Konzentrieren des Amylacetat-Auszuges auf ein kleines Volumen kann man den Nachweis noch weit empfindlicher gestalten.

Die Metalle Iridium, Ruthenium und Osmium stören den beschriebenen Nachweis des Rhodiums nicht. Wohl geben auch sie mit Zinn II-bromid gefärbte Lösungen, doch sind diese Farbreaktionen wesentlich weniger empfindlich. Sie treten daher auch nach der Behandlung von Edelmetallkörnern mit Salpetersäure in der Scheidungsflüssigkeit nicht in Erscheinung.

Platin hingegen gibt mit dem Zinn II-bromid unter den vorliegenden Bedingungen eine rotbraune Färbung. Diese Reaktion ist von ähnlicher

Empfindlichkeit wie die des Rhodiums. Die Gelbfärbung des Rhodiums wird bei Gegenwart von Platin daher erst sichtbar werden, nachdem man die Färbung des Platins durch Zusatz von Diäthyldithiocarbamat (siehe oben) und Ausschütteln mit Benzol zum Verschwinden gebracht hat.

Im Verlaufe einer Diskussion im Anschluß an die oben referierten Arbeiten hat W. B. Pollard selbst noch folgende Ergänzungen gebracht[1]): Bei der Bereitung der Maßlösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat ist es zweckmäßiger, das Reagens zunächst in ein Fünftel des gewünschten Volumens an Alkohol zu lösen. Hierauf verdünnt man stark mit Wasser, kühlt ab, füllt zur Marke auf und filtriert schließlich. Die so erhaltene Maßlösung ist wesentlich haltbarer als die nach der früheren Vorschrift bereitete.

Weiter prüfte der Verfasser seine Methode in ihrer Anwendbarkeit auf größere Platinmengen. Er setzte hierbei 10 *mg* Platin ein. Die Abweichungen vom Sollwert lagen in der Größenordnung von einem Gewichtsteil zu 500 Gewichtsteilen. Bei diesen Versuchen wurde an Stelle der Maßlösung von Carbamat eine solche von Xanthat[2]) verwendet.

R. Reissner.

Blei. Zur Analyse von Handelsblei hat E. A. Coakill[3]) eine Folge von colorimetrischen Verfahren zusammengestellt, nach denen man die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen bestimmen kann.

Vorbereitung der Probe. Man löst 25 *g* (bei sehr reinem Blei 50 *g*) des zu untersuchenden Bleis in 120 *ccm* verdünnter Salpetersäure und erwärmt die Lösung gelinde zur Entfernung der Stickoxyde, filtriert und wäscht den Rückstand aus. Der Rückstand enthält Zinn und wird aufbewahrt, um später auf etwaige Spuren von Antimon geprüft zu werden. Zu der klaren heißen Lösung von Bleinitrat gibt man 40 *ccm* heiße verdünnte Schwefelsäure, kühlt rasch ab und filtriert den Bleisulfatniederschlag auf einen Büchnertrichter. Dann wäscht man dreimal mit verdünnter Schwefelsäure (1:15) aus und dampft das gesamte Filtrat ein, bis SO_3-Nebel entweichen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und füllt in einem Meßkolben auf 100 *ccm* auf. 4 *ccm* dieser Lösung entsprechen 1 *g* des ursprünglichen Metalls. Um gute Vergleichswerte zu erhalten, unterwirft man 25 *g* analysenreines Blei, in dem die geringen Verunreinigungen sehr genau bestimmt worden sind, der gleichen Behandlung.

Bestimmung von Silber. 20 *ccm* (entsprechend 5 *g* Metall) der in der beschriebenen Weise vorbereiteten Analysenlösung werden in ein kleines Becherglas gemessen und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugefügt. Man neutralisiert mit verdünntem Ammoniak, säuert dann mit Essigsäure wieder schwach an, kühlt ab und gibt 10—12 Tropfen einer 10%igen Lösung von Gummi arabicum zu. Hierauf bringt man in einen Neßler-Zylinder 6 *ccm* Aceton, 0,125 *ccm* einer gesättigten Lösung von p-Dimethyl-

[1]) First Ordinary General Meeting of the 48th Session of the Inst. of Mining and Metallurgy, S. 24 (1938). — [2]) Abgekürzte Bezeichnung für Xanthogenat (R. R.). — [3]) Analyst **63**, 798 (1938).

amino-benzalrhodanin in Aceton[1]), darauf die auf Silber zu untersuchende Lösung und mischt gut durch. Dabei schlägt die orange Farbe des Reagenses in Rot um, das je nach der anwesenden Silbermenge stärker oder schwächer ist. Zum Vergleich dient eine eingestellte Silbernitratlösung, die man zu einer in der gleichen Weise behandelten Blindprobe bis zur Farbgleichheit hinzufügt. Dabei ist zu beachten, daß die Bestimmung um so genauer wird, je geringer der Überschuß an Reagens ist; ferner muß während der Durchführung streng auf absolute Chlorfreiheit geachtet werden.

Bestimmung von Kupfer. 8 *ccm* der Probelösung mißt man in einen Neßler-Zylinder, neutralisiert die freie Säure mit Ammoniak und säuert darauf mit Essigsäure wieder schwach an. Dann gibt man 0,5 *ccm* einer 10%igen wäßrigen Lösung von Gummi arabicum zu und anschließend je nach der vorhandenen Kupfermenge 4—10 Tropfen einer alkoholischen 0,25%igen Lösung von Rubeanwasserstoff. Eine Blindprobe behandelt man in der gleichen Weise und setzt eine eingestellte Kupferlösung, die keine freie Säure enthält, bis zur Farbgleichheit zu.

Bestimmung von Wismut. a) *Vorläufige Schätzung:* Man bringt 8 *ccm* der Probelösung in einen Neßler-Zylinder, fügt 2 *ccm* einer 20%igen Lösung von Kaliumjodid hinzu, die einige Tropfen einer Lösung von schwefliger Säure enthalten, und vergleicht entsprechend wie bei Silber und Kupfer.

b) *Eigentliche Bestimmung.* Man löst 5 *g* Blei in 30 *ccm* verdünnter Salpetersäure, verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 80 *ccm* und gibt so viel Ammoniak (D 0,94) zu, daß der größte Teil der freien Säure neutralisiert wird, aber noch kein bleibender Niederschlag entsteht (man braucht dazu etwa 5 *ccm*). Dann gibt man in kleinen Anteilen (jedesmal höchstens 1 *ccm*) verdünnte Ammoniaklösung zu, bis ein Niederschlag von etwa 0,2—0,25 *g* nach dem Kochen etwa 15 Sek. lang bestehen bleibt. Diesen Niederschlag filtriert man auf ein weiches Filter, wäscht ein paarmal mit heißem Wasser, spült ihn mit Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure (1:3) vom Filter in das ursprüngliche Becherglas und kocht einige Minuten. Die Flüssigkeit (nicht mehr als 30 *ccm*) wird vom Bleisulfat abfiltriert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In einem aliquoten Teil bestimmt man das Wismut wie unter a) beschrieben.

Zinn. Zur einwandfreien Bestimmung von Zinn kann der Autor keine geeignete Methode angeben, aber eine ungefähre Schätzung führt er folgendermaßen durch: Zu der Zinn enthaltenden Lösung gibt man konz. Salzsäure, bis die Lösung 25% davon enthält. Dann fügt man eine Eisendrahtspirale hinzu und erhitzt bis zum Eintritt einer starken Reaktion. Wenn man annimmt, daß die Reduktion beendet ist, kühlt man die Lösung ab, am besten unter einem inerten Gas, und filtriert rasch, um Kupfer, Antimon usw. zu entfernen. Dann versetzt man mit einigen Tropfen einer wäßrigen Lösung von Kakothelin. Bei Anwesenheit von Zinn färbt sich die Lösung mehr oder weniger deutlich violett. Diese

[1]) Diese Menge, etwa 10 Tropfen aus einer 1 *ccm*-Pipette, reicht für 0,1 *mg* Silber aus.

Färbung ist aber so unbeständig, daß sie für eine quantitative Bestimmung nicht verwendet werden kann.

Bestimmung von Antimon. Zu 20 *ccm* der Probelösung gibt man in einem kleinen Becherglas etwa 0,1 *g* Weinsäure, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und 50%ige Natronlauge aus einer Pipette, bis die Lösung eben alkalisch reagiert, und dann noch einige Tropfen im Überschuß. Darauf stellt man das Becherglas auf die Heizplatte, behandelt mit 50%iger Natriumsulfidlösung etwa 10 Min. lang fast bei Siedehitze und filtriert den Sulfidniederschlag auf ein dichtes Papierfilter. Man sammelt das Filtrat in einem Neßler-Zylinder, kühlt ab und gibt 10 Tropfen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Gummi arabicum und ferner 2 *ccm* Salzsäure (1:1) zu. Die gelbe bis orange Färbung vergleicht man mit derjenigen von bekannten Antimonlösungen. Man muß sehr rasch vergleichen, weil nach einigen Minuten kolloider Schwefel ausfällt.

Bestimmung von Arsen. 10 *ccm* der Analysenlösung bringt man in einen Neßler-Zylinder, neutralisiert freie Säure mit konz. Natronlauge, gibt möglichst wenig Methylrot als Indikator zu und säuert die Lösung dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure schwach an. Darauf kühlt man auf 20° C ab und gibt 1 *ccm* Denigès-Reagens[1]) und 4 Tropfen einer 2%igen Lösung von ZinnII-chlorid in 10%iger Salzsäure zu, wobei man nach jeder Zugabe kräftig umrührt. Dabei entsteht schon bei Anwesenheit von weniger als 0,005 *mg* fünfwertigen Arsens eine blaue Färbung, die ihre größte Intensität erst nach einigen Minuten erreicht. Eine Blaufärbung wird auch durch Phosphate hervorgerufen, jedoch durch keine der gewöhnlich im Blei vorkommenden Verunreinigungen.

Bestimmung von Eisen. Man gibt zu der Probelösung (8 *ccm*) im Neßler-Zylinder 5 *ccm* Salzsäure (1:1) und 5 *ccm* 10%ige Kaliumrhodanidlösung und vergleicht mit einer Standard-Eisenlösung. Um die Methode empfindlicher zu gestalten, kann man die Rhodanidfärbung mit Amylalkohol ausschütteln.

Bestimmung von Zink. Der Verfasser hat versucht, die Methode von P. L. Hibbard[2]), nach der das Zink mit Dithizon bestimmt wird, zu verbessern. Er gibt folgende Arbeitsweise an: Man gibt die Probelösung (8—20 *ccm*, je nach dem Zinkgehalt) in ein kleines tiefes Becherglas, erhitzt zum Sieden, sättigt mit Schwefelwasserstoff, um Blei und andere Schwermetalle so weit wie möglich auszufällen, und filtriert. Die Schwefelsäurekonzentration muß so groß sein, daß kein Zink ausfällt. Das Filtrat dampft man etwa auf die Hälfte seines Volumens ein, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist, kühlt ab und gibt etwa 0,5 *ccm* 5%iger Weinsäurelösung und so viel Ammoniak zu, daß die Lösung eben alkalisch reagiert (als Indikator dient eine möglichst kleine Menge Bromkresolblau). Dann kühlt man die Lösung erneut ab, führt sie in einen 50 *ccm*-Zylinder über und gibt 5 *ccm* Chloroform und 1 *ccm* Dithizonreagens[3]) zu. Der

[1]) Herstellung: 10 *g* Ammoniummolybdat löst man in 100 *ccm* Wasser und gießt diese Lösung in 300 *ccm* Schwefelsäure (1:1). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 127 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 202 (1939). — [3]) 0,05 *g* Diphenylthiocarbazon in 100 *ccm* Chloroform, das 4 Vol.-% Thioglykolsäure enthält.

Zylinder wird verschlossen und leicht geschüttelt. Den wäßrigen Anteil, der jetzt schwach sauer reagiert, macht man mit Ammoniak eben alkalisch. Dann schüttelt man den Zylinder kräftig, bis die Farbe sich nicht mehr ändert, und vergleicht sofort mit einer entsprechend behandelten Standard-Zinklösung.

Die beschriebene Arbeitsweise soll bei genügender Einarbeitung genaue Ergebnisse liefern und viel Zeit und Material sparen.

S. Ju. Fainberg[1]) hat zur Schnellbestimmung von Antimon in raffiniertem Blei folgendes Verfahren bekanntgegeben: Man zieht das Blei aus der Bleischmelze mit Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd ohne Anwendung von Oxydationsmitteln aus. Bei geringem Gehalt wird es colorimetrisch bestimmt (Dauer 1 Stde.), bei hohem Gehalt maßanalytisch (Dauer 4—5 Stdn.).

Der gleiche Verfasser[2]) hat eine weitere Vorschrift zur Schnellanalyse von raffiniertem Blei ausgearbeitet, und zwar zur Bestimmung von Wismut, Kupfer und Eisen. Man löst 117,8 *g* des zu untersuchenden Bleis in einem Literkolben in 280 *ccm* Wasser und 145 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und läßt 5 Min. stehen, worauf man unter Umrühren 60 *ccm* Schwefelsäure (2:1) zufügt. Dann führt man in einen 500 *ccm*-Meßkolben über, füllt mit Wasser auf und filtriert. In einem 200 *ccm*-Gefäß versetzt man 50 *ccm* des Filtrates mit 10 *ccm* 10%iger Weinsäurelösung und neutralisiert nach Zugabe von Phenolphthalein mit 10%iger Alkalilösung. Darauf fügt man 10 *ccm* 10%iger Natriumcyanidlösung und 5 *ccm* 5%iger Natriumsulfidlösung zu. Man läßt 10—15 Min. stehen, filtriert und wäscht den Niederschlag mit warmer, 50%iger, natriumsulfidhaltiger Ammoniumsulfatlösung aus. Darauf bringt man das Filter mit dem Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück. Nun versetzt man mit 50 *ccm* 10%iger Salzsäure und etwas Wasserstoffperoxyd und erwärmt 10—15 Min., bis der Sulfidniederschlag gelöst ist, filtriert dann und gibt das Filtrat in ein Colorimeter. In den Vergleichszylinder kommt 10%ige Salzsäure. In beide Zylinder bringt man je 2 *g* Kaliumjodid und 1 *ccm* frische 2%ige Natriumsulfitlösung und schüttelt. Dann prüft man je 1 Tropfen jeder Lösung mit 1 Tropfen Stärkelösung. Bei positiver Jodreaktion gibt man noch etwas Natriumsulfitlösung zu und prüft nochmals. Nunmehr läßt man nach und nach die Wismutvergleichslösung in den Vergleichszylinder fließen, bis Farbgleichheit mit der Untersuchungslösung herrscht. Kurz vor Schluß prüft man nochmals auf Jod. Kupfer und Eisen werden in einem anderen Teil des Filtrates vom Bleisulfatniederschlag nach den üblichen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung von Blei in der Verzinnung von Blech hat G. A. Fedorowitsch[3]) eine elektrometrische Methode angegeben. Man löst 0,5 *g* der Verzinnung in 5 *ccm* konz. Salpetersäure, die mit 30 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt worden sind. Die Lösung versetzt man mit 10 *ccm* 20%iger KupferII-nitratlösung, füllt mit heißem

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 36 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2593 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 154 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3578 (1938). — [3]) Konserven-, Obst- und Gemüse-Ind. (russ.) 1937, Nr. 6, S. 34; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 731 (1938).

Wasser auf 150 *ccm* auf und elektrolysiert etwa 1 Stde. lang mit 1½ bis 2 Amp. Dabei scheidet sich das Blei an der Bleianode als Bleidioxyd ab, und zwar dank dem Zusatz von KupferII-nitrat als feste Schicht. Man löst das abgeschiedene Bleidioxyd in konz. Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd und bestimmt nunmehr in der Lösung das Blei colorimetrisch, indem man die Färbung einer Bleinitrat-Standardlösung als Vergleich benutzt. Nach dieser Methode, die 2½—3 Stdn. in Anspruch nimmt, kann man etwa 85% des Bleis bestimmen. Kupfer und Eisen stören die Bestimmung nicht.

R. Salmoni[1]) hat zur Bestimmung des Bleidioxydgehaltes in Mennige das Verfahren von F. Lux[2]) abgeändert. Man versetzt 2 bzw. 2,392 *g* Mennige mit 50 *ccm* Oxalsäurelösung [7,563 bzw. 8,8232 *g* $(COOH)_2 . 2H_2O$ im Liter], darauf mit 6 *ccm* salzsäure- und chloratfreier Perchlorsäure (D 1,67) und erwärmt unter Umrühren, bis die Mennige sich völlig gelöst hat. Man titriert die warme Lösung mit 0,2 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur rötlichen Färbung.

Eine zweite Methode, die sich besonders für Mennigesorten mit hohem Bleidioxydgehalt eignet, ist folgende. Die Einwage wird wie vorher genommen, ebenso der Zusatz von Oxalsäure. Dann gibt man 6 *ccm* konzentrierte nitritfreie Salpetersäure zu und erwärmt bis zur Lösung. Nach Zusatz von 25 *ccm* 25%iger Schwefelsäure titriert man die warme Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur 5 Min. dauernden rötlichen Färbung.

Zur galvanoelektrischen Bleibestimmung hat P. S. Tutundžic[3]) ein Verfahren angegeben, das an seine Methode zur Bestimmung von Kupfer und Silber[4]) anknüpft. Dabei ist zu beachten, daß 1. in der Anodenflüssigkeit kein Überschuß an freier Säure vorhanden sein darf, und 2. daß die Abscheidung des Bleis als große, lose zusammenhängende Krystalle verhindert werden muß, was durch Einhalten niedriger Stromstärken und Zusatz geeigneter Kolloide (Gelatine) erreicht wird. Zur Abstumpfung der Säure gelangt ein Alkaliacetat als Puffer zur Anwendung.

Arbeitsweise. Die Apparatur ist dieselbe wie früher beschrieben[4]). In die Tonzelle gibt man die schwach salpetersaure Bleilösung. Auf je 0,1 *g* Blei setzt man etwa 2 *ccm* 0,5%iger Gelatinelösung zu, die etwa 18 *g* Natriumacetat in 100 *ccm* enthält. Als Anode dient ein Zylinder von 60 *mm* Höhe und 30 *mm* Durchmesser aus perforiertem Bleiblech oder aus Bleidrahtnetz mit geeigneter Stromzuführung. Die Anode wird gewogen und in die Tonzelle eingesetzt; der Stromkreis wird über ein Milliampèremeter und einen Widerstand geschlossen, mit dessen Hilfe man die Stromstärke auf den höchst zulässigen Wert, nämlich etwa 40 mAmp., einstellt. Die Abscheidung von 0,1—0,2 *g* Blei dauert etwa 150—180 Min. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man die Bleielektrode mit dem festhaftenden Niederschlag vorsichtig heraus, ohne den Strom auszuschalten.

[1]) Ann. Chim. applicata **28**, 47 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3579 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **19**, 153 (1880). — [3]) Ztschrft. f. anorgan. Chem. **237**, 38 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 130 (1931).

Man wäscht gründlich mit Wasser und Aceton, trocknet bei 105° C, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Die Ergebnisse sind nach anderen Methoden geprüft und als hinreichend genau befunden worden.

D. M. Hubbard[1]) hat eine photometrische Dithizonmethode zur Bestimmung von Blei angegeben, die auch auf biologische Substanzen anwendbar ist. Es handelt sich um eine „Mischfarbenmethode", wie sie bereits P. A. Clifford und H. J. Wichmann[2]) in ähnlicher Weise angewendet haben. Man behandelt die zu untersuchende Substanz so vor, daß man eine klare Lösung erhält, und diese Lösung wird nun einer dreimaligen Extraktion mit Dithizon unterworfen. Bei der ersten Extraktion werden die Fremdsalze entfernt, bei der zweiten etwa anwesendes Wismut, und nach der dritten Extraktion ist das Blei völlig rein isoliert, sodaß es nunmehr photometrisch bestimmt werden kann. Wesentlich ist ein hoher Reinheitsgrad (Bleifreiheit!) der Reagenzien, die nach Möglichkeit vor dem Gebrauch gereinigt werden sollen, ebenso wie alle zur Verwendung kommenden Glasgeräte. Die Methode gibt gute Werte und ist rasch auszuführen.

Zur Schnellbestimmung von Blei in Glätte haben N. Ch. Aidinjan und W. Ja. Werschkowski[3]) folgenden Weg eingeschlagen, der die Leichtlöslichkeit von Bleioxyd und die Unlöslichkeit von metallischem Blei in 20%iger Essigsäure ausnutzt. 5 *g* der Probe bringt man in ein Zylindergefäß mit ausgezogenem, graduiertem Ende und versetzt mit 15 *ccm* Alkohol, übergießt dann mit 50 *ccm* 20%iger Essigsäure und schüttelt gut durch. Das ungelöste Blei läßt man im graduierten Ende des Gefäßes absitzen und liest das Volumen ab. Das Gefäß wird mit Hilfe mehrerer Bleiglätteproben geeicht, deren Gehalt an metallischem Blei auf andere Weise bestimmt worden ist.

M. Jegorow[4]) hat folgende Probe auf Blei in Geschirrverzinnungsschichten angegeben. Man bringt 1 Tropfen 40%iger Essigsäure auf die Oberfläche der Verzinnungsschicht, wobei sich der Tropfen auf eine Fläche von etwa 2 *ccm* verteilt. Nach 1—2 Min. bringt man auf die gleiche Stelle 1 Tropfen 4%ige Kaliumjodidlösung. Tritt hierbei eine Gelbfärbung auf, so ist mehr als 1% Blei in der Verzinnung enthalten.

Die Trennung von Blei und Arsen hat V. Hovorka[5]) nach der Sulfitmethode ausgeführt. Man bringt das in der Substanz enthaltene Bleihydrogenarsenat ($PbHAsO_4$) mit Salzsäure unter Zusatz von Ammoniumacetat oder mit konz. Salpetersäure in Lösung. Dann gibt man einen Überschuß von Natriumpyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) zu der sauren Lösung und macht schwach ammoniakalisch. Das entstehende Bleisulfit wird leicht filtrierbar, wenn man auf dem Wasserbad erwärmt.

Das Bleihydrogenarsenat kann aber auch direkt mit $Na_2S_2O_5$ in ammoniakalischer oder schwach saurer Lösung in Bleisulfit übergeführt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 493 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 299 (1938/39). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 441 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 480 (1939). — [4]) Kriegs-Sanitätswesen (russ.) 1936, Nr. 12, S. 45; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2224 (1938). — [5]) Chem. Listy Vědu Průmysl **31**, 414 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2408 (1938).

werden. Führt man die Fällung in saurer Lösung durch, so ist der Bleisulfitniederschlag sehr rein, während man in ammoniakalischer Lösung zu hohe Bleiwerte erhält.

Zur Trennung des Bleis von Antimon hat V. Hovorka[1]) folgende Angaben gemacht. Liegt z. B. ein Gemisch von AntimonIII-chlorid und einem Bleisalz vor, so kann bei zu geringer Acidität ein weißer Niederschlag entstehen, der sich aber bei Zugabe von Ammoniumtartrat und Ammoniak wieder löst. Dann fällt man das Blei mit $Na_2S_2O_5$ als Bleisulfit, während Antimon in Lösung bleibt. Arbeitet man in saurer Lösung, so darf nicht mehr als 0,1 *g* Blei vorhanden sein, da sonst beim Zusatz von Tartrat krystalline bleihaltige Niederschläge entstehen, die sich nur in Ammoniak lösen. Auch beim Arbeiten in ammoniakalischer Lösung ist es zweckmäßig, wenn nicht mehr als 0,2 *g* Blei vorliegt und etwa 2 *g* Tartrat zur Anwendung kommen. Unter diesen Bedingungen und bei Fällung in Siedehitze geht das Filtrieren und Auswaschen leicht vonstatten und die Ergebnisse sind gut. Wenn man jedoch größere Mengen Tartrat (z. B. 5 *g*) anwendet und in der Kälte fällt, so erhält man zu hohe Werte.

Hat man Bleilegierungen zu analysieren, so löst man die Probe in Königswasser und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man durch Zusatz von Ammoniumtartratlösung und etwas Salzsäure, gibt Natronlauge zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit $Na_2S_2O_5$. Darauf erhitzt man etwa 3 Stdn. auf dem Wasserbad, um den Niederschlag leichter filtrierbar zu machen, wäscht dann mit kochendem Wasser unter Dekantieren, bringt in einen Filtertiegel, wäscht nochmals und trocknet bei 105° C. **Elisabeth Egenolf.**

Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens mittels Salicylaldoxims veröffentlichen D. E. Howe und M. G. Mellon[2]) eine spektrometrische Untersuchung. Das Verfahren sollte eine Umkehrung des Verfahrens von F. Ephraim[3]) sein, bei dem Salicylaldoxim als farbbildendes Reagens für EisenIII angewendet wird. — Man benutzt ein Schraubspektrophotometer, das die erhaltenen Werte über das ganze sichtbare Spektrum überträgt, und benutzt Zellen von 1,961 *cm* Dicke und ein Spektralband von 10 mμ Breite. Die Zelle, die im „blinden" Strahl steht, enthält die gleiche Menge p_H-Puffer und Reagens wie die zu untersuchende Lösung. Das Salicylaldoxim besteht aus weißen Krystallen (Schmp. 57,5° C). Man stellt eine 0,1%ige Lösung her, indem man die abgewogene Menge in 5 *ccm* Äthanol löst und mit doppelt destilliertem Wasser zu dem bestimmten Volumen auffüllt. Man stellt nur so viel Lösung auf einmal her, wie man in einem Tag verbraucht, da die Lösung, wenn man sie länger als eine Woche stehen läßt, sich etwas zersetzt und bräunlich wird. — Die Normaleisenlösungen stellt man durch Lösen von abgewogenen Mengen Eisendraht bekannter Zusammensetzung in doppelt destillierter Salpeter- oder

[1]) Chem. Listy Vědu Prûmysl **31**, 501 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2409 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 448 (1940). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 1215 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 369 (1933).

Salzsäure her, setzt im letzteren Fall H_2O_2 hinzu, um alles Eisen zu oxydieren, zerstört den Peroxydüberschuß durch Kochen und verdünnt die Lösungen mit doppelt destilliertem Wasser zu 0,05 *mg* Eisen je Kubikzentimeter, so daß, wenn 1 *ccm* der Lösung auf 50 *ccm* verdünnt wird, man eine Lösung erhält, die 1 Teil Eisen auf 1 Million enthält. Man gebraucht weiter als p_H-Puffer eine annähernd molare Lösung von Ammoniumacetat (möglichst reines Präparat) in eisenfreiem Wasser. Sollte man andere als die mit den Pufferlösungen erhaltenen p_H-Werte wünschen, so verwendet man Salzsäure und Ammoniak oder Natronlauge. Die alkalischen Lösungen müssen vor dem Gebrauch filtriert werden, um Kieselsäure zu entfernen. — Die geringste mit dem Reagens in einem 30 *cm*-Neßlerrohr nachweisbare Eisenmenge ist 1 Teil auf 20 Millionen Teile Lösung, die oberste Grenze für das Arbeiten mit dem Neßlerrohr ist 4 Teile je Million; doch kann man die Grenzen durch Verdünnen noch bedeutend erweitern. — *Einfluß von Ionen.* Die Verfasser stellten fest, daß Chlorid, Bromid, Rhodanid, Chlorat, Perchlorat, Sulfat und Acetat die Farbtiefe des Blau nicht beeinflussen, sogar nicht in Mengen, die die des Eisens um das 500fache übertreffen. Fluorid kann, ohne ernsthaft zu stören, in Mengen bis zu 10 *mg* mit 0,2 *mg* Eisen anwesend sein; größere Mengen müssen aber vermieden werden. Tartrat, Citrat, Oxalat, Cyanid, Carbonat, Borat und Phosphat stören ernstlich, wahrscheinlich weil sie mit EisenIII Komplexe bilden. Für wiederholbare Ergebnisse müssen sie gänzlich abwesend sein. Jodid und Sulfit stören wegen ihrer reduzierenden Wirkung; Sulfit kann man durch vorherige Oxydation entfernen. — Wenige der farblosen Kationen haben Einfluß auf die Färbung: Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, ManganII und Cadmium haben keinen Einfluß, auch wenn sie in Konzentrationen vom 250fachen der des Eisens vorhanden sind. Blei, Zink, Quecksilber, Beryllium und Aluminium stören nicht, auch wenn genug Reagens für sie vorhanden ist; vermutlich bilden sie farblose Komplexe mit Salicylaldoxim. Die einzigen Ionen, die bei der Prüfung gefärbte lösliche Komplexe mit Salicylaldoxim bilden, sind EisenIII, Molybdat, Kobalt und Uranyl. Kobalt und Uranyl-Ion haben ihre Eigenfarbe und das Reagens dient nur dazu, diese Farbe zu vertiefen, während Molybdat eine Gelbfärbung hervorruft. Selbstredend müssen gefärbte Ionen wie Chromi-, Chromat-, Permanganat-Ion u. dgl. abwesend sein; die Ionen, die hydrolytisch Oxydhydrate in neutraler Lösung bilden, werden stören, wenn man sie nicht durch Filtration entfernt, doch ist diese Störung keine ernstliche. — Die Verfasser empfehlen folgendes *Verfahren: Auswahl und Herstellung der Probe.* Es kann anorganisches oder organisches Material sein. Ist es biologisches Material, so kann man es naß oder trocken „veraschen" und das so gewonnene Material weiter behandeln. *Menge der Probe.* Man nimmt so viel Substanz, daß man 0,01—1,0 *mg* Eisen hat und bringt sie in einen konischen 250 *ccm*-Kolben, löst, wenn sie fest ist, durch Kochen mit 10 *ccm* Salpetersäure (1:3), kocht, um Stickstoffoxyde zu entfernen, nimmt von der Flamme, kühlt ab und gibt 10 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu, um alles Eisen zu oxy-

dieren. Ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd schadet nicht. Kupfer und Nickel macht man durch Ausfällen als unlösliche Salicylaldoximkomplexe aus basischer Lösung unschädlich. Man gibt zur sauren Lösung Natriumcarbonatlösung zu, bis sich eine dunkelrote kolloidale Fällung von Eisen bildet, gibt dann Salicylaldoxim im Überschuß zu und filtriert die Fällung von der Lösung ab. Man zerstört dann den Carbonatkomplex mit Säure und führt die Bestimmung in üblicher Weise aus. Kobalt, Molybdän, Uran und Chrom müssen abwesend sein oder in diesem Fall aus der Lösung entfernt werden. Phosphat fällt man mittels des Zirkonyl-Ions aus und schafft den Zirkonüberschuß durch ein im folgenden beschriebenes Verfahren heraus. Fluorid und Borat zerstört man durch Kochen mit Perchlorsäure, wodurch sie sich als Fluorwasserstoff bzw. als Borhydrid verflüchtigen. Man gibt dann Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben basisch gegen Lackmus ist, dann Salzsäure, bis sie gegen den gleichen Indikator sauer ist, filtriert etwa Unlösliches von der Lösung ab, wäscht den Niederschlag gut aus und vereinigt die Waschwässer mit der ursprünglichen Lösung, gibt dann 10 *ccm* einer 0,1%igen Salicylaldoximlösung zu und löst nach gutem Umrühren in der Lösung etwa 1 *g* Ammoniumacetat auf. Zum ersten noch unbekannten Muster gibt man einen Salicylaldoximüberschuß hinzu, um eine Störung durch solche Elemente zu verhindern, die farblose Komplexe bilden könnten. Sind solche nicht anwesend, was man durch eine einfache Probe nachweisen kann, so genügt die anfangs empfohlene Zusatzmenge. Man verdünnt dann die Lösung auf 100 *ccm* in einem Meßkolben und mischt gut durch; wenn die Farbe der Lösung für den Vergleich zu stark erscheint, so hat man auf ein größeres Volumen zu verdünnen. Man vergleicht dann die unbekannte Probe mit auf gleiche Weise hergestellten Normalproben. Dazu kann man das Colorimeter nach Duboscq benutzen. Da die Lösungen dem Beerschen Gesetz über einen ziemlich weiten Bereich der farbbildenden Elemente gehorchen, so ist es nicht nötig, daß die Lösungen die gleiche Konzentration haben. Falls man mit dem Auge vergleicht, sollen die Normallösungen nicht früher als 24 Stdn. vor der Benutzung hergestellt werden, da nach dieser Zeit die Lösungen leicht verblassen. Ein Filterphotometer ist das bequemste Instrument für solche colorimetrischen Bestimmungen. Die benutzten Filter macht man entweder „signalblau" oder „hellblaugrün". Man kann sich eine Meßkurve für das Instrument herstellen, indem man Messungen an einer Reihe bekannter Lösungen ausführt, und kann dann eine unbekannte Probe untersuchen, ohne Normallösungen benutzen zu müssen. K. Fresenius.

Eine colorimetrische Kupferbestimmung mit Triäthanolamin beschreiben J. H. Yoe und C. J. Barton[1]). Sie führten die Übertragungsmessungen mittels eines von den Verfassern selbst[2]) entwickelten photoelektrischen Spektrophotometers aus; die gegebenen Wellenlängen waren die mittleren Wellenlängen von Wellenbändern von annähernd 10 mμ Breite. Die Durchlässigkeitsmessungen geschahen auf der Grundlage, daß

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 456 (1940). — [2]) C. J. Barton und J. H. Yoe, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 166 (1940).

die Durchlässigkeit der mit Wasser oder den Reagenzien (außer Kupfer) beschickten Absorptionszelle = 100% war. Die Absorptionszellen haben eine Dicke von 1,000 ± 0,005 *cm* und einen Fassungsraum von 10 *ccm*. Eine Urlösung von Kupfersulfat, die 10,000 Teile je Million $Cu^{\cdot\cdot}$ enthält, wurde durch Auflösen von 39,282 *g* chemisch reinem Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5\,H_2O$) in 1 *l* Wasser hergestellt; davon wurde eine Lösung von 500:1 Million durch Verdünnen der Urlösung hergestellt, um daraus die meisten der weiteren Verdünnungen herzustellen. Weiter wurde eine Triäthanolaminlösung durch Verdünnen von 127 *g* der Verbindung zu 500 *ccm* in einem Meßkolben hergestellt und so eine Lösung von 25% nach Gewicht erhalten. Die Reagenzien waren garantiert rein.

Die *Wirkung der Reagenzien auf die Durchlässigkeit* wird zunächst untersucht und festgestellt, daß die Durchlässigkeit praktisch konstant wird, sobald man einen Mindestgehalt bei 3,5% erreicht hat. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber Kupfer-Ammoniaklösungen. — *Wirkung von Salzen.* Durch Mischen von 0,5 *ccm* konz. Salpetersäure mit der Kupferlösung, Zugabe von 25%iger Triäthanolaminlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe des Kupfertriäthanolaminkomplexes und anschließende Zugabe von 5 *ccm* im Überschuß wurde die Triäthanolaminnitratlösung hergestellt; sie wurde in einem Meßkolben auf 25,0 *ccm* verdünnt. Man beobachtet eine Durchlässigkeitszunahme dieser Kupfertriäthanolaminlösung mit Ausnahme vom violetten Ende des Spektrums. Triäthanolaminchlorid und -sulfat liefern eine ähnliche Durchlässigkeitszunahme bei 625 mμ. Die Einwirkung des Ammoniumchlorids, -sulfats und -nitrats auf die Durchlässigkeit bei 625 mμ von Lösungen, die 100 Teile je Million $Cu^{\cdot\cdot}$ und 5% Triäthanolamin enthalten, wurde für ein weites Gebiet der Salzkonzentration bestimmt. Alle diese Salze im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 20 *mg* je Kubikzentimeter reduzieren die Durchlässigkeit auf 625 mμ um 2%. Weitere Zunahme in der Salzkonzentration verursacht eine schrittweise Zunahme der Durchlässigkeit. Die Tatsache, daß Triäthanolaminsalze die Durchlässigkeit von Kupfertriäthanolaminlösung bei 625 mμ anwachsen läßt, während Ammoniumsalze eine Abnahme verursachen, läßt es ratsam erscheinen, Ammoniak zum Neutralisieren der freien Säure vor dem Triäthanolaminzusatz zu benutzen. Bei Messungen mit einem photoelektrischen Spektrophotometer oder einem photoelektrischen Filtercolorimeter muß die Salzwirkung bei der Herstellung der Normallösungen sowohl für die Kupferammoniak- als auch für die Kupfertriäthanolaminmethode in Rechnung gestellt werden. Die Wirkung des Ammoniumnitrats auf die Absorption von Kupferammoniaklösungen äußert sich hauptsächlich in der Zunahme der Absorption im roten Ende des Spektrums, was in Übereinstimmung mit der Beobachtung von C. A. Goethals[1]) steht, der den Einfluß des Ammoniumbicarbonats auf die Absorption von Kupferammoniakverbindungen untersuchte. *Natrium- und Kaliumsalze* wirken bedeutend schwächer als die Ammoniumsalze; so wirkt auf eine Lösung, die 100 Teile auf 1 Million $Cu^{\cdot\cdot}$ und 5% Triäthanolamin enthält, durchlässigkeitsvermindernd eine Lösung, die

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 170 (1936).

20 *mg/l* Salz enthält: von Kaliumchlorid um 0,6%, von Natriumnitrat um 0,5%, von Natriumacetat um 1,4%. Die Verfasser bringen Untersuchungen über die Übereinstimmung mit dem Beerschen Gesetz, Vergleichung der Methoden und zahlreiche Schaubilder der Untersuchungsergebnisse, die alle im Original einzusehen sind.

K. Fresenius.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

K. Fresenius. Elisabeth Egenolf.

Einen kleinen Büchnertrichter für qualitative organische Analyse hat C. A. Roswell[1]) angegeben (Abb. 30). Um einen dichten Schluß zwischen Büchnertrichter, einer lose in diesen eingelegten Wittschen Porzellanfilterplatte und eingelegtem Filtrierpapier zu schaffen, legt man eine gerade in einen Pyrexglasreagierzylinder von 200 × 25 *mm* passende Wittsche Platte so ein, daß ihre Kanten gegen den abgerundeten Bodenteil des Zylinders dicht anliegen, und verschmelzt sie dann mit dem Zylinder, indem man ihn über einer Knallgasflamme dreht und dann über einer rußenden Gasflamme nachglüht. Dann bläst man an den Boden des Zylinders ein engeres Rohr an, schneidet es ab und schleift das Ende im Winkel von 60° ab. Man stellt dann den Trichter fertig, indem man den Reagierzylinder 20 *mm* über der Filterplatte abschneidet und die Kanten über der Flamme mittels eines Kohlestabes abrundet. Das Einschmelzen der Porzellanplatten in Pyrexglas gelingt leicht, da Porzellan mit Pyrexglas leicht verschmilzt. K. Fresenius.

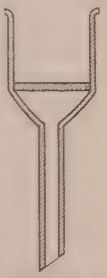


Abb. 30.

Über die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff berichten R. O. Clark und G. H. Stillson[2]), und zwar benutzen die Verfasser die Absorptionsröhren nach E. Abrahamczik[3]) in etwas abgeänderter Form. K. Fresenius.

Die kritischen Lösungstemperaturen und Anilinpunkte einiger Butankohlenwasserstoffe ermittelt C. G. Ludeman[4]). Um mit Butanen zu arbeiten, ist ein Apparat erforderlich, der hohem Druck widerstehen muß (Isobutan hat bei 110° C einen Überdruck von 25 Atm.), der aber auch leicht genug ist, um an einer Analysenwaage aufgehängt zu werden. Ferner muß er so gestaltet sein, daß man ihn beim Füllen in ein Bad von flüssigem Stickstoff eintauchen kann. Abb. 31 (S. 134) zeigt den aus Pyrexglasrohr von 3 *mm* Durchmesser und 1 *mm* Wandstärke geblasenen Apparat. An einem Ende trägt er eine Kammer von 4 *cm* Länge, die in eine

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 350 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 494 (1940). — [3]) Mikrochemie **22**, 227 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 50 (1939). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 446 (1940).

Capillare endigt, auf der anderen Seite als Fortsetzung der zugeschmolzenen Stelle einen Handgriff. Das Ende mit der Capillare endet in ein Rohrstückchen, das lang genug ist, um es beim Abschmelzen handhaben zu können und das man zeitweilig mit einem kleinen Kork verschließen kann. Ein Streifchen Papier innerhalb des geschlossenen Handgriffs trägt eine Erkennungsnummer.

Verfahren. Man hat Sorge zu tragen, daß Material und Apparatur stets trocken sind. Die Mischbarkeitsröhren sind stets dicht verschlossen zu halten, außer beim Pipettieren und Wägen bis zum Abschmelzen. Alle Wägungen müssen bis auf 0,1 *mg* genau auf einer Analysenwaage ausgeführt werden die mit einem besonderen steigbügelförmigen Gestell aus Chromnickeldraht zum Halten der Rohre ausgestattet ist. Alles Pipettieren hat möglichst rasch zu geschehen. Mit Hilfe einer capillar zugespitzten Pipette bringt man Anilin in eine gewogene Mischröhre, er-

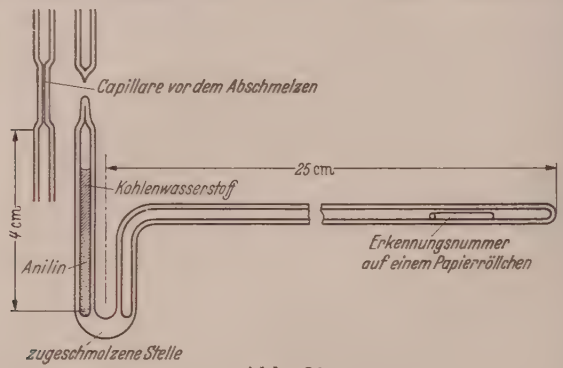


Abb. 31.

wärmt dann die Capillare und den oberen Teil des Rohres in einer kleinen Flamme, um anhängende Anilintröpfchen wegzudampfen, und saugt den entstehenden Dampf rasch mit Vakuum weg. Dann kühlt man das Rohr ab und wägt es wieder. Man taucht dann das Mischrohr mit dem abgewogenen Anilin in flüssigen Stickstoff bis zum unteren Ende der capillaren Verengung, dann kühlt man den verflüssigten Kohlenwasserstoff bis zur teilweisen Krystallisation (außer bei n-Heptan) ab, um sicher zu sein, daß er frei von gelöstem Wasser ist, und bringt dann mittels einer capillar zugespitzten Pipette den Kohlenwasserstoff in das Mischrohr oben auf das Anilin. Dann schmelzt man mit Hilfe einer Gas-Sauerstoffgebläseflamme am capillaren Teil ab, sorgt aber dafür, daß man glatte, starkwandige Schmelzstellen bekommt und kein Glas verlorengeht. Man nimmt dann das zugeschmolzene Rohr aus dem flüssigen Stickstoff heraus, bringt es auf Zimmertemperatur und wägt wieder samt der Glasspitze, die man beim Zuschmelzen bekommen hat. Das Raumverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Anilin bestimmt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\text{Verhältnis} = \frac{\text{Gewicht des Kohlenwasserstoffs} \times 1{,}0252}{\text{Gewicht des Anilins} \times \text{Dichte des Kohlenwasserstoffs}} \text{ bei } 15{,}555^0\,\text{C},$$

wobei 1,0252 die Dichte des Anilins bei 15,555° C in bezug auf Wasser

von $+4^0$ C ist. (Die Temperatur von $15{,}555^0$ C $= 60^0$ F wird gebraucht, weil das die allgemeine Normaltemperatur in der Petroleumindustrie ist.) Man führt dann das so vorbereitete Mischrohr in ein Bad ein, das aus einer mit Wasser oder Glycerinlösung gefüllten Kruke besteht, die auf einer kleinen einstellbaren Heizplatte elektrisch geheizt werden kann und mit einem leistungsfähigen Rührer und einem völlig eingetauchten Anschütz-Thermometer ausgerüstet ist. Das Anschütz-Thermometer hat eine Einteilung in $0{,}2^0$ C-Teile, kann auf $0{,}1^0$ C genau abgelesen werden und ist normalisiert. Das Heizen und Kühlen (mit Eisstückchen bei Isobuten, dessen Mischbarkeitstemperatur unter der Zimmertemperatur liegt) wird bei etwa $0{,}2^0$ C je Minute innerhalb des Bereiches von 1^0 C des Wertes ausgeführt, den man durch einen vorhergehenden Versuch festgestellt hat. Man macht Ablesungen sowohl bei an- als auch bei absteigenden Temperaturen, die innerhalb $0{,}1^0$ C übereinstimmen. Nur die bei absteigender Temperatur erhaltenen Werte werden aufgeschrieben, nachdem man die Kontrollwerte erhalten hat. Das plötzliche Auftreten einer milchigen Wolke in der klaren Mischung wurde als Kennzeichen zum Ablesen der Mischbarkeitstemperatur bei sinkenden Badtemperaturen angenommen. Die beobachteten Temperaturen hat man für genau gehalten auf Grund des wirksamen Rührens, des langsamen Ganges des Temperaturwechsels und des annähernd ähnlichen Ganges des Zögerns des Thermometers und des Mischrohres, da beide von gleicher Größenordnung waren. Der Verfasser gibt eine ausführliche Tabelle über die Kohlenwasserstoffe, ihre Mischungsverhältnisse und die zugehörigen Mischbarkeitstemperaturen, die im Original einzusehen sind.

K. Fresenius.

Über die Erkennung von Alkoholen mittels der optischen Eigenschaften ihrer Carbanilsäureester berichten B. T. Dewey und N. F. Witt[1]). Um einen unbekannten Alkohol zu erkennen, stellt man den Carbanilsäureester dar, krystallisiert aus Petroläther um und läßt an der Luft trocknen. Man zerteilt dann etwas von den Krystallen in einem Mittel von einem Refraktionsindex, der dem β-Wert entspricht, den man vorher für das in Frage stehende Urethan bestimmt hatte. Man dreht dann einen Krystall in die Auslöschstellung mit der Längsachse des Krystalls nahezu parallel zu der 6 Uhr—12 Uhr-Richtung im Polarisationsmikroskop. In dieser Stellung werden die meisten Krystalle unsichtbar sein, wenn der Alkohol der vermutete ist. Die Krystallformen des Äthyl-, Amyl-, Hexyl- und Benzylesters sind derart, daß ihre Orientierung mit Hilfe einer Interferenzzahl festgesetzt werden kann, ehe man die Prüfung des Brechungsindexes anwendet. Als Bestätigungsnachweis kann man den Wert von γ oder (für den Monylester) α in ähnlicher Weise nachprüfen. Um in Gegenwart von Wasser die Möglichkeit der Erkennung eines Alkohols nachzuweisen, mischt man Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohole mit gleichen Teilen Wasser, behandelt mit Phenylisocyanat und extrahiert die entstehenden Mischungen der Urethane und den Diphenylharnstoff mit kochendem Petroläther. Die optischen Kennzeichen der in Gegenwart

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 459 (1940).

von Diphenylharnstoff gebildeten Urethane werden nicht verändert und die Urethane werden leicht durch ihre Brechungsindices festgestellt. Als man Mischungen von Methyl- und Äthyl-, Propyl- und Isopropyl- und Butyl- und Isobutylalkohol zu gleichen Teilen mischte und aus diesen Mischungen Urethane herstellte und aus Petroläther umkrystallisierte, erhielt man aus der Mischung von Äthyl- und Methylalkohol keine für die einzelnen Urethane kennzeichnenden Krystalle, alle anderen lieferten aber Krystalle, die sich kennzeichnen ließen. Man mußte aber Sorge tragen, zu verhüten, daß einer der Bestandteile durch das Lösungsmittel herausgeschieden würde. Der Arbeit ist eine im Original einzusehende Tabelle über die optischen Eigenschaften von 15 Carbanilsäureestern mit ihren Schmelzpunkten beigegeben. K. Fresenius.

Einen Nachweis für restliches Chlor unter Benutzung einer Adsorptionsreaktion zwischen Jod und α-Naphthoflavon gibt F. J. Hallinan[1]) an: Man behandelt 50 *ccm* Chlorlösung von bekannter Konzentration mit einer trockenen Mischung von Kaliumjodid unter Zusatz entsprechender Puffersubstanzen. Man löst so rasch wie möglich, und nach 2 Min. mischt man 0,5 *ccm* einer 0,2%igen Lösung von α-Naphthoflavon in 95%igem Äthylalkohol hinzu. Nach 3 Min. langer Berührung koaguliert man durch einige Sekunden dauerndes heftiges Rühren die Adsorptionsverbindung und sammelt sie sofort auf gehärtetem Filtrierpapier in einem Goochtiegel mit Hilfe von Vakuum. Die erste verfügbare Menge des klaren Filtrates untersucht man auf unadsorbiertes Jod mit einer frischen Menge des Indikators. Findet man etwas, so verwirft man die Produkte und wiederholt das Verfahren mit einer entsprechend geringeren Mustermenge, die man auf 50 *ccm* mit chlorfreiem Wasser verdünnt, so daß der Indikator im Überschuß ist, wäscht den Niederschlag mit etwa 2 *ccm* chlorfreiem Wasser aus, entfernt Filtrat und Waschwässer, löst den Rückstand und wäscht das Filter mit etwa 5 *ccm* einer 0,1%igen alkoholischen Kaliumjodidlösung aus. Man vergleicht dann die gelbe Lösung mit bleibenden Normalfarben, die man sich aus anorganischen Lösungen bereitet [Kaliumchloroplatinat (K_2PtCl_6) 2 *g*, Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 3,75 *g*, konz. Schwefelsäure 2,5 *ccm*, konz. Salzsäure 100 *ccm* werden in Wasser gelöst; die Lösung wird zum Liter verdünnt] und von denen man eine gegebene Menge mit destilliertem Wasser zu 5 *ccm* verdünnt.
K. Fresenius.

Zu Forschungen über organometallische Fragen legt W. L. Gilliland[2]) eine Reihe von Photos der Apparate vor, die er bei Arbeiten benutzt hat, bei denen er sich mit den Alkylderivaten von Zink, Phosphor, Quecksilber, Arsen und weiter mit Nickelcarbonyl und verschiedenen Grignardreagenzien zu beschäftigen hatte. Seine Apparate mußten besondere Rücksicht auf Luftabschluß nehmen. So stellte er einen automatischen Generator für Kohlenoxyddarstellung zur Metallcarbonylherstellung zusammen, ferner einen Apparat zur Entwicklung von Stickoxyd zur Herstellung von Nitrosylverbindungen und zu anderen Reaktionen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 452 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 474 (1940).

Es folgen Gasmeßapparate, Quecksilberkompressionspumpen, die 3 Atm. Druck erzeugen können, und Quecksilbervakuumpumpen; eine Vorrichtung zur Darstellung von Nickelcarbonyl: ein 250 *ccm*-Reaktionskolben, der mit einem Hahnsystem ausgerüstet ist, mit dem man das ganze Reaktionsgefäß vor der Füllung mit einer aktiven Flüssigkeit mit einem inerten Gas ausspülen kann; ein Apparat zur Darstellung von Trimethylphosphin aus Zinkmethyl, wobei besonders die Spülvorrichtung zu beachten ist; ein Apparat nach Th. Zerewitinoff[1]) für aktiven Wasserstoff und für Carbonylbestimmung unter Verwendung von Äthyläther als Lösungsmittel; ein Apparat zur Herstellung von Grignards-Reagens in einem Kolonnenapparat. Ein Photo zeigt die photochemische Wirkung der Reaktion des Stickoxyds mit Nickelcarbonyl, und schließlich zeigt eine Abbildung Einzelheiten am Apparat nach Zerewitinoff, das Reinigungsgefäß zur Wegnahme von Ätherdämpfen und einen abgeänderten Reaktionskolben. K. Fresenius.

Zur Mikrobestimmung des im Anschluß an die Verbrennung organischer Verbindungen in Sauerstoff erhaltenen Sulfates haben L. T. Hallett und J. W. Kuipers[2]) ein maßanalytisches Verfahren ausgearbeitet, bei dem Tetrahydroxychinon als Indikator zur Anwendung gelangt. R. T. Sheen und H. L. Kahler[3]) hatten im Laufe früherer Untersuchungen das Sulfat mit 0,025 n-Bariumchloridlösung titriert, aber diese Konzentration war zu hoch für die Mikrotitration. Die Verfasser prüften daher zunächst, ob mit einer 0,01 n-Lösung genügende Genauigkeit zu erreichen war. Sie fanden, daß man auch mit einer 0,01 n-Bariumchloridlösung einen genügend scharfen, reproduzierbaren Titrationsendpunkt erhält, wenn man bestimmte Bedingungen hinsichtlich Beleuchtung, Vergleichsstandards, Temperatur, p_H-Wert usw. genau einhält, und haben folgende Vorschrift angegeben.

Reagenzien. 0,01 n-Bariumchloridlösung; etwa 0,02 n-Salzsäure; etwa 0,02 n-Natronlauge; 1%ige Kalilauge; Bromwasser; 95%iger Äthylalkohol; eine Lösung von gleichen Teilen destillierten Wassers und 95%igen Äthylalkohols.

Arbeitsweise.

a) *Unter Anwendung von Brom als Oxydationsmittel.* Das Absorptionsgefäß wird mit 1—2 *ccm* 1%iger Kalilauge befeuchtet. Eine Probe, die etwa 1 *mg* Schwefel enthält, wird im Verbrennungsrohr in Sauerstoff verbrannt. Die gebildeten Oxyde des Schwefels werden mit Hilfe von 25—30 *ccm* destillierten Wassers aus dem Absorptionsgefäß in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergespült. Dann verfährt man nach der Vorschrift von Sheen und Kahler[4]). Man säuert die Lösung mit n-Salzsäure an (Methylorange) und gibt 1 *ccm* Bromwasser zu, um etwa vorhandenes Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd überzuführen. Dann dampft man auf etwa 20 *ccm* ein, wobei das Brom vertrieben wird, kühlt ab

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **47**, 177 (1908). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 360 (1940); vgl. auch diese Ztschrft. **123**, 35 (1941). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 206 (1938); vgl. diese Ztschrft. **118**, 223 (1939/40). — [4]) a. a. O.

und stellt den p_H-Wert mittels 0,02 n-Natronlauge und Salzsäure so ein, daß die Lösung sich eben rot färbt ($p_H = 6{,}5$—7). Nunmehr füllt man auf 25 ± 1 *ccm* auf, fügt 25 *ccm* 95%igen Alkohol zu und kühlt auf 15—25° C ab. Darauf gibt man etwa 0,15 *g* Tetrahydroxychinon zu und titriert mit 0,01 n-Bariumchloridlösung. Während des Zusatzes von Bariumchloridlösung muß die Lösung beständig geschüttelt werden. Der Endpunkt ist erreicht, wenn der Farbton der Lösung demjenigen einer Schicht von zwei Wratten-Filtern Nr. 21 gleich ist und mindestens 3 Min. lang bestehen bleibt.

b) *Ohne Zusatz von Oxydationsmittel*, unter Anwendung des „Elektropräzipitators" in Verbindung mit dem Absorptionsgefäß. Arbeitet man mit dem „Elektropräzipitator", so ist die Anwendung von Brom überflüssig, da Ozon gebildet wird und dadurch eine oxydierende Atmosphäre entsteht. Das Absorptionsgefäß wird mit 1 *ccm* destillierten Wassers befeuchtet. Nach der Verbrennung spült man es mit 30—35 *ccm* einer Mischung von gleichen Teilen destillierten Wassers und 95%igen Äthylalkohols aus. Die Lösung wird mit etwa 0,1 n-Kalilauge neutralisiert bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein. Dann gibt man so lange 0,02 n-Salzsäure zu, bis die rote Färbung verschwindet, und füllt mit der Alkohol-Wasser-Mischung auf 50 ± 1 *ccm* auf. Man kühlt nun ab und titriert wie unter a) beschrieben.

Nach gründlicher Einarbeitung gibt das Verfahren gute Resultate. Für Reihenanalysen eignet sich besonders die unter b) beschriebene Ausführung. Die zu bestimmende Schwefelmenge soll am günstigsten zwischen 0,5 und 2,0 *mg* liegen. Die erreichte Genauigkeit beträgt bei einem Schwefelgehalt von 14% nach der Methode a) etwa ± 0,25%, nach der Methode b) ± 0,15%. Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Über die Wijssche Jodmethode führt J. W. Mc Cutcheon[1]) Versuche aus. Um aufzuklären, warum der Jodwert nach der Wijsschen Methode immer unter dem theoretischen Wasserstoffwert liegt, einerlei ob die Bestimmung an der Säure oder an dem davon abgeleiteten Ester ausgeführt wird, hat der Verfasser eine ungesättigte Säure, die Elaidinsäure, anders als über das Bromid herzustellen beschlossen. Er wählte die Elaidinsäure, weil diese durch ihren hohen Schmelzpunkt eine bessere Trennung von Linoleinsäure ermöglicht als die Ölsäure. Man verseift 100 *g* reines Olivenöl in üblicher Weise und trennt die erhaltenen 361,1 *g* Fettsäuren in flüssige und feste Säuren nach der Methode von E. Twitchell[2]), jedoch mit dem Unterschied, daß man die gesamte feste Fraktion der ersten Fällung beseitigt. Die erhaltenen 191,8 *g* flüssiger Säuren kühlt man fraktioniert in einer Acetonlösung von 50 Vol.-% bei —15° C aus,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 465 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 379 (1932).

vereinigt die Filtrate der vier ersten Krystallisationen und schlägt die Fettsäuren durch Verdünnen mit heißem Wasser nieder. Die Ausbeute beträgt 147,8 *g* vom Jodwert 110,30. Man führt dann die Säuren auf dem üblichen Wege mit Salpetersäure und Natriumnitrit in Elaidinsäure über, wäscht die Mischung sorgfältig mit heißem Wasser, um Spuren von Salpetersäure zu entfernen, und trennt die Elaidinsäure von der unveränderten Ölsäure durch wiederholte Krystallisation bei —20° C aus einer 20%igen Acetonlösung. Die Elaidinsäure (50,1 *g*) wandelt man dann in das Lithiumsalz um, krystallisiert dreimal aus 80%igem Alkohol um, wandelt abermals in die Säure um (20,0 *g* mit Schmelzpunkt 43,5° C), verestert und destilliert dreimal unter 0,5 *mm* Quecksilberdruck. Der Schmelzpunkt eines kleinen Musters des verseiften Esters war 43,5° C, der sich durch das fünfmalige Umkrystallisieren des Lithiumsalzes aus 80%igem Alkohol nicht änderte. Feste Säuren wurden nach der Untersuchungsmethode von S. H. Bertram[1]) nur in Mengen von weniger als 0,01% darin nachgewiesen. — Der Arbeit ist u. a. folgende Tabelle über die Konstanten des Elaidinäthylesters[2]) beigegeben:

Siedepunkt						
Druck *mm* Hg . . .	1	2	4	7,5	12	16
Temperatur °C . .	159,5	171	185	200	212	221
Brechungsindex						
Temperatur °C . .	25,0	29,2	31,5	40,0	51,3	57,6
Brechungsindex . .	1,4486	1,4470	1,4461	1,4428	1,4384	1,4359

Spezifisches Gewicht	
15,5°/4° C scheinbar 0,8704	25,0°/4° C scheinbar 0,8635
wirklich 0,8706	wirklich 0,8636

Über die Ergebnisse der Wijsschen Jodwerte nach der Methode der American Oil Chemists Society[3]) berichtet die nachstehende Tabelle. Untersucht wurden außerdem 2 ganz sorgfältig gereinigte ungesättigte Ester, die nach dem Entbromungsverfahren nach J. W. McCutcheon[4]) hergestellt waren.

	Gefunden	Theorie	% der Theorie
Äthyllinoleat	162,49 162,29	164,7	98,6
Methyllinoleat aus Hexabromid vom Schmelzpunkt 181,9 . . .	257,33	260,57	98,8
Äthylelaidat	80,25	81,81	98,8
Elaidinsäure	88,92	89,93	98,8

[1]) Chem. Weekblad **24**, 226 (1927); vgl. auch diese Ztschrft. **92**, 452 (1933). — [2]) J. W. Mc Cutcheon, Canad. Journ. Research **16**, 158 (1938). — [3]) Am. Oil Chem. Soc., Official and Tentative Methods, S. 31 (1939). — [4]) a. a. O.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist noch etwas größer als allgemein angenommen wird, obgleich Korrekturen angebracht werden sollten, wenn der Jodwert als Maß für die Reinheit einer Verbindung benutzt werden soll. K. Fresenius.

Über den Gehalt von Brot und Brotbestandteilen an Eisen haben C. Hoffman, T. R. Schweitzer und G. Dalby[1]) gearbeitet; sie empfehlen folgende Bestimmungsmethode: Man bringt 1 *g* des Musters in ein gutes Quarzveraschungsschälchen, gibt 5 *ccm* n-Natronlauge je Gramm Muster hinzu, mischt sorgfältig, trocknet in einem Ofen bei 100° C und verascht dann in einem elektrisch geheizten Muffelofen bei dunkler Rotglut. Ist der Eisengehalt niedrig, so ist mehr als 1 *g* Muster anzuwenden. Man stellt sich dann Eisennormallösungen aus reinstem Eisendraht her. Blindversuche mit allen Reagenzien zeigten keine meßbaren Eisengehalte als Verunreinigungen. Die Natronlauge war aus elektrolytisch gewonnenem Natriumhydroxyd hergestellt und die Prüfungen erwiesen, daß sie kein Eisen enthielt, wenigstens nicht in Mengen, die diese Bestimmung beeinflußten. Die Eisenbestimmung geschieht dann colorimetrisch nach O. B. Winter[2]) nach der Rhodanmethode. Bei der beschriebenen einfachen alkalischen Veraschung ist ein Eisenverlust ausgeschlossen.

K. Fresenius.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. Gehring. R. Fresenius. L. Hänel. W. Dehio. K. Fresenius.

Literatur. R. Herrmann, Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch). 7 Bände. Verlag J. Neumann, Neudamm und Berlin 1941.

Vom Verband Deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten wurden in Verbindung mit dem Forschungsdienst (Reichsarbeitsgemeinschaft der Landwirtschaftswissenschaft) unter der zusammenfassenden Bearbeitung von R. Herrmann folgende 7 Bände des Methodenbuches der Öffentlichkeit übergeben:

I. Band: Die Untersuchung von Böden von R. Thun. XV, 158 Seiten mit 5 Abbildungen. Preis geb. RM. 14.—.

Die in den letzten Jahrzehnten außerordentlich angewachsene Zahl von Veröffentlichungen über die Untersuchung von Böden machte gerade auf diesem Gebiet eine zusammenfassende Darstellung nötig. Allerdings ist unbestreitbar, daß bei der großen Zahl der Arbeitsrichtungen, die zur Lösung der Bodenprobleme eingeschlagen worden ist, die Auswahl der einzelnen Methoden außerordentlich schwierig ist. Thun ist daher so vorgegangen, daß er den Kreis der aufgenommenen Methoden sehr weit gezogen hat. So werden bei der Besprechung der Entnahme der Bodenproben auch die Herstellung von Bodenprofilquadern und die Kartierung

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 454 (1940). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 216 (1931).

der Böden erörtert. Weiter werden sehr ausführlich behandelt die physikalische und chemische Untersuchung der Mineralböden, die Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens und die mikrobiologische Untersuchung des Bodens. Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich gesondert mit der chemischen und mikrobiologischen Untersuchung des Moorbodens. Hingewiesen mag noch werden auf die Bestimmung pflanzenschädlicher Stoffe sowohl im Mineralboden als auch im Moorboden, ferner wird sowohl der Feldversuch als auch der Gefäßversuch nach Mitscherlich besprochen.

II. Band: Die Untersuchung von Düngemitteln von L. Schmitt. XII, 133 Seiten mit 4 Abbildungen. Preis geb. RM. 12.—.

In diesem Band sind vor allem die Methoden zusammengestellt, die der Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten als „Verbandsmethoden" für seine Mitglieder für verbindlich erklärt hat, jedoch werden auch „Industriemethoden" mitgeteilt, und zwar besonders dann, wenn für den betreffenden Zweck keine Verbandsmethode vorliegt. Gegenüber älteren Zusammenstellungen ist darauf zu verweisen, daß nicht nur die Besonderheiten der Untersuchung neuerer Handelsdüngemittel, vor allem solcher mit mehreren Nährstoffen, erörtert werden, sondern auch die Bestimmung physiologisch wirksamer Nährstoffe mittels Gefäßversuchs und sonstiger wichtiger Eigenschaften von Humushandelsdüngern wie Pufferungsvermögen, Sorptionskapazität, Umsetzungsgrad des organisch gebundenen Kohlenstoffs und Stickstoffs. Ein besonderer Abschnitt ist der Ermittlung der Spurenelemente in den Düngemitteln gewidmet. Ferner sind aufgeführt die neuesten Fassungen des Abkommens über die Nachuntersuchung von Stickstoffdüngemitteln, der Probenahme- und Garantievorschriften der Deutschen Superphosphat-Industrie, der Probenahmevorschriften für Thomasphosphat, der Bestimmungen der Kaliprüfstelle zur Sicherung gegen Untergehalt bei Kalidüngesalzen, des Düngekalk- und Spritzkalkabkommens.

III. Band: Die Untersuchung von Futtermitteln. Chemische Untersuchung von Futtermitteln von Ph. E. Malkomesius †. Mikroskopische und biologische Untersuchung von Futtermitteln von G. Claus. XIV, 119 Seiten. Preis geb. RM. 11.50.

Auch für die Untersuchung von Futtermitteln sind sowohl die Verbandsmethoden als auch sonstige Untersuchungsverfahren mitgeteilt worden, sodaß trotz des vorzeitigen Todes von Ph. E. Malkomesius, an dessen Stelle E. Wallis die Schlußdurchsicht des 1. Teiles durchgeführt hat, eine weitgehenden Ansprüchen genügende Zusammenfassung der in Frage kommenden Methoden vorliegt. So sind — um nur einige neuere Aufgaben zu erwähnen — Methoden über die Bestimmung von Maisbackmehl und von Kartoffelmehl in Weizenmehlen angegeben, ferner behandelt ein Abschnitt die Untersuchung im ultravioletten Licht, ein anderer die Untersuchung von Lebertran und Lebertranemulsionen, ferner von blausäurehaltigen Futtermitteln. Zu bemerken ist jedoch, daß der 2. Teil keinerlei Abbildungen bringt, vielmehr soll später ein Atlas über die Mikroskopie der Futtermittel erscheinen. G. Claus hebt ferner in seiner

Einleitung mit Recht hervor, daß eine genügende Berücksichtigung der Wirtschaftsfuttermittel, die seit der Machtübernahme von ganz besonderer Bedeutung sind, noch nicht stattgefunden hat. Doch sind entsprechende Gemeinschaftsarbeiten bereits vorgesehen.

IV. Band: Qualitätsbestimmung gärtnerischer und landwirtschaftlicher Erzeugnisse von L. Schmitt und M. Ott. XII, 60 Seiten mit 14 Abbildungen und 2 Bildtafeln. Preis geb. RM. 7.50.

Mit dieser Zusammenstellung wird eine seit vielen Jahren schwer empfundene Lücke ausgefüllt, um nach der Steigerung der Menge der gärtnerischen und landwirtschaftlichen Erzeugnisse auch eine Erhöhung ihrer Qualität zu erreichen. Wenn auch noch nicht für alle Aufgaben geeignete Methoden zur Verfügung stehen, so ist doch durch die Gemeinschaftsarbeit einer Reihe von Fachgenossen ein wesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiet erzielt. Im einzelnen behandelt die Schrift die Entnahme und Zerkleinerung der Proben und die Durchführung eines Analysenganges, der die Bestimmung des p_H-Wertes, der Gesamtacidität, von Zucker und Stärke sowie der Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure in wäßrigen Auszügen oder Aufschwemmungen und des Reinfettes, der Phosphatide und des Carotins im Methanol-Benzinextrakt vorsieht. Ferner werden der Stickstoffanteil, die Trockensubstanz, die Mineralstoffe, die ätherischen Öle, Fermente, Vitamine und Farbstoffe ermittelt. Auch die Feststellung schädlicher Kleinlebewesen wird kurz besprochen. Im Anhang werden ein Punktschlüssel nach O. Flieg zur Beurteilung von Gärfutter, Umrechnungstabellen für die Glucosebestimmung, Pufferlösungen und p_H-Zahlen von Indikatoren und Gärtafeln zum Nachweis schädlicher Kleinlebewesen mitgeteilt.

V. Band: Die Untersuchung von Saatgut von H. Eggebrecht. XII, 108 Seiten und 5 Tafeln. Preis geb. RM. 10.—.

Die vorliegende Schrift ist eine eingehende Neubearbeitung der „Technischen Vorschriften für die Prüfung von Saatgut", die seinerzeit vom Verband Deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten zusammengestellt worden sind, und umfaßt die gesamte Untersuchungsmethodik für landwirtschaftliche und gartenbauliche (einschließlich Heil-, Duft- und Gewürz-)Pflanzen sowie für forstliche Saaten. Nach Besprechung der Bestimmung der Reinheit, der Keimfähigkeit, der Triebkraft, Echtheit, Herkunft und ähnlicher wichtiger Merkmale werden in einer umfangreichen Tabelle Einzelangaben für die Untersuchung der einzelnen Samenarten zusammengefaßt. Ein weiterer Abschnitt behandelt Sondermethoden für Rübensamen, Timothe, Braugerste, Brandsporen und einzelne Forstpflanzen. Eingehend werden auch die Vorschriften für die Probenahme und die deutschen Normen für einzelne Samenarten besprochen, ferner werden die einschlägigen Verordnungen und Vorschriften über amtlich festgesetzte Wertzahlen für Reinheit und Keimfähigkeit berücksichtigt. Schließlich wird eine Zusammenstellung der vom Reichsnährstand und vom Reichsforstamt zugelassenen Samenuntersuchungsämter und der Gebühren für Saatgutprüfungen mitgeteilt.

VI. Band: Die Untersuchung von Milch. Chemische Unter-

suchungsmethoden von Milch, Milcherzeugnissen und Molkereihilfsstoffen von G. Schwarz und B. Hagemann. Bakteriologische Untersuchungsmethoden von Milch, Milcherzeugnissen und Molkereihilfsstoffen von G. Hüttig und R. Kellermann. XVI, 113 Seiten mit 1 Abbildung. Preis geb. RM. 11.—.

Die Verfasser behandeln neben der Probenahme die chemische Untersuchung von Milch, Buttermilch, Butter, Quarg, Käse, Dauermilcherzeugnissen, Casein, Molkereibetriebswasser, Kochsalz, Lab, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln. Die bakteriologischen Methoden erfassen die verschiedenen Handelsformen der Milch, Nährcasein, Milchmischgetränke, Säurewecker, gesäuerten Rahm, Buttermilch, Molke, Sauermilchgetränke, Butter, Speisequarg, Käse, Wasser und Molkereihilfsstoffe. Nach Angabe des Vorsitzenden der Fachgruppe für die Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen sind die Einheitsmethoden für Milch, Milcherzeugnisse und Molkereihilfsstoffe verbindlich für die milchwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten. Bei der großen Bedeutung der Milch und der aus ihr hergestellten Produkte im Wirtschaftsleben dürfte daher gerade dieser Zusammenfassung eine besondere Bedeutung zukommen.

VII. Band: Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln von Walter Fischer. VIII, 72 Seiten. Preis geb. RM. 7.50.

Die Schrift bezweckt, für diejenigen Pflanzenschutzmittel, die wichtig und erprobt sind, eine Auswahl bewährter Analysenmethoden mitzuteilen. Denn es kann nicht der Zweck chemischer oder physikalischer Analysen sein, Voraussagen über die Wirkung eines Mittels zu machen, vielmehr soll durch die Analyse die Kontrolle biologisch erprobter Mittel auf gleichbleibende Beschaffenheit ermöglicht werden, soweit die Grundlagen der Wirkung des Pflanzenschutzmittels erkannt sind. Dabei sind die Grenzen für die näher besprochenen Schädlingsbekämpfungsmittel nicht eng gezogen, auch ist die Übersichtlichkeit durch das Einfügen von Abschnitten von allgemeinerer Bedeutung, wie z. B. Haftfähigkeit, Schwebefähigkeit usw., sowie durch die Angabe der wichtigsten Literatur wesentlich gefördert worden. Die zu untersuchenden Substanzen sind dabei alphabetisch geordnet, sodaß eine sehr bequeme Benutzung gewährleistet ist.

Damit ist ein Werk im wesentlichen vollendet, das sowohl für das tägliche praktische Leben als auch für die wissenschaftliche Fortentwicklung der Landwirtschaft von größter Bedeutung sein wird. Zugleich ist hier eine Gemeinschaftsarbeit im besten Sinne des Wortes geleistet worden, denn neben den genannten Herausgebern haben zahlreiche Fachgenossen die Schriften vor ihrer Drucklegung einer eingehenden Durchsicht unterzogen. Ferner ist Vorsorge getroffen, daß das Methodenbuch den neuesten Stand unserer Kenntnisse bewahrt, indem es im „losen Blattsystem" herausgegeben ist, um die Möglichkeit zu schaffen, einzelne Teilabschnitte leicht auswechseln zu können. Die genannten Bände werden daher in jedem in Frage kommenden Laboratorium ihren Platz finden.

A. Gehring.

J. Leick, Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Zweite verbesserte Auflage. VIII, 137 Seiten mit 27 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis geb. RM. 9.—.

Die Schrift bildet den Band 33 der von B. Rassow herausgegebenen „Technischen Forschungsberichte"; ihre erste Auflage ist an dieser Stelle[1]) empfohlen worden. Die vorliegende zweite Auflage enthält eine Reihe moderner Wasseraufbearbeitungsverfahren, die in den letzten Jahren entwickelt worden sind. Um den Umfang nicht anwachsen zu lassen, hat der Verfasser einige Kapitel an geeigneten Stellen etwas gekürzt. R. Fresenius.

Öle. Die Bestimmung der unverseifbaren nicht flüchtigen Substanz in sulfonierten (sulfatierten) Ölen von R. Hart[2]) beruht auf der Bestimmung der bei Temperaturen unterhalb 80° nicht flüchtigen Substanz in einer Probe des sulfonierten Öles durch Verseifen der desulfonierten Fettsubstanz mit nachfolgender Extraktion des Unverseifbaren mittels Äthyläthers. Die Bestimmung der Fettsubstanz erfolgt durch Kochen mit Mineralsäuren.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 2—2,5 *g* des desulfonierten Öles mit 25 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge 1 Stde. verseift und in einen Scheidetrichter von 250 *ccm* übergeführt; den Verseifungskolben spült man mit 50 *ccm* Wasser nach. Zur Ausschüttelung werden 50 *ccm* Äther verwendet; die Schütteldauer beträgt 1 Min. Zur quantitativen Extraktion schüttelt man die Seifenlösung noch zweimal mit je 50 *ccm* Äther aus, vereinigt die ätherischen Auszüge und wäscht sie dreimal mit je 20 *ccm* Wasser etwa 6 Min. lang. Nach jeder wäßrigen Ausschüttelung wäscht man je einmal mit einem Gemisch aus 20 *ccm* 0,5 n-Kalilauge und 20 *ccm* Wasser. Die alkalisch-wäßrige Lösung soll beim Ansäuern nur noch ganz schwache Opalescenz zeigen. Nunmehr wäscht man die ätherische Lösung mit Wasser neutral, verdampft den Äther und trocknet den Kolbeninhalt bei 75—80° bis zur Gewichtskonstanz. Zur Prüfung des Rückstandes auf freie Fettsäuren sollen nach dem Lösen in 10 *ccm* neutralem Alkohol nicht mehr als 0,01 *ccm* 0,1 n-Kalilauge verbraucht werden.

Versuche zur Bestimmung des p_H-Wertes von sulfonierten Ölen hat G. Parsy[3]) angestellt, wobei er mit seiner bereits früher beschriebenen p_H-Apparatur[4]) die Werte einiger sulfonierter Öle sowie mehrerer Emulsionen derselben gemessen hat und die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen colorimetrischer Messungen, insbesondere des Wulffschen Foliencolorimeters[5]), verglich. Bei Wasser-Öl-Emulsionen lassen sich für jedes Öl charakteristische Kurven angeben, wobei

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 449 (1935). — [2]) Americ. Silk Rayon Journ. **56**, Nr. 12, 27, 44 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4552 (1938). — [3]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **21**, 261 (1937); Cuir techn. **26** (30) 148, 167 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1696 (1937). — [4]) Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**, 188 (1936); vgl. diese Ztschrft. **118**, 326 (1940). — [5]) D. R. P. 405091 (1923); vgl. auch diese Ztschrft. **104**, 10 (1936).

aber keine Übereinstimmung zwischen den Werten der Glaselektrode und denen des Wulffschen Foliencolorimeters erhalten wird. Die ursprüngliche Farbe der Folien scheint sich in den ölreichen Emulsionen nur sehr schwer und ganz unregelmäßig zu verändern. Von wesentlichem Einfluß auf die elektrometrisch erhaltenen Werte ist die Art und Weise der Wasserzugabe zu dem untersuchten Öl; die Folienwerte dagegen zeigen keine von der Herstellung der Emulsionen abhängigen Unterschiede. Ohne Einfluß auf die p_H-Werte ist bei der Herstellung verdünnter Emulsionen die jeweils herrschende Temperatur. Möglich ist, daß sie bei Verwendung konzentrierterer Emulsionen Bedeutung hat. Die Gegenwart von geringen Mengen Kaliumchlorid in konz. Emulsionen hat schon erheblichen Einfluß auf den Zustand der Emulsionen und auch auf die elektrometrisch erhaltenen Werte. Weiterhin kann man durch Zugabe von Kaliumchlorid das Öl aus den Emulsionen abscheiden, was zu einer erheblichen Beeinflussung der p_H-Werte führt. Vollständig verändert werden die Eigenschaften der Emulsionen und die ursprünglichen p_H-Kurven durch die Gegenwart von Phosphaten und anderen Puffersalzen in konzentrierten und verdünnten Emulsionen. Es ist vorläufig unmöglich, festzustellen, ob die elektrometrischen oder die colorimetrischen Methoden die wahren p_H-Werte von sulfonierten Ölen oder deren Emulsionen anzeigen. Je nach der Konzentration und der Natur des Öles findet man Unterschiede von über 0,5 p_H-Einheiten, die auf das spezifische Verhalten der Emulsionen, Salzfehler und ähnliche Einflüsse zurückgeführt werden müssen. Trotzdem können die elektrometrischen Messungen bei verdünnten Emulsionen, die immer in gleicher Weise hergestellt sind, brauchbare Hinweise für die relative Aktivität der betreffenden Emulsionen abgeben.

Die Bestimmung des Gasgehaltes in Ölen ist nach R. B. Freeman[1]) besonders bei Kabelölen notwendig, da Luft auf die Kabel zerstörend wirken kann. In der Praxis werden deshalb diese Öle durch Evakuieren von Luft befreit. Zur Analyse der Kabelöle auf Luft verwendet man ein Prüfgerät, das aus einem Meßgefäß von bekanntem Volumen besteht und auf einen bestimmten Unterdruck evakuiert wird. Durch Messung der Druckveränderung, die durch das Entweichen des Gases aus einer eingeführten, bekannten Ölmenge verursacht wird, läßt sich der Gasgehalt errechnen.

Nach F. L. Hana[2]) soll die chemische Bestimmung von Ölverwendungsgrenzen nicht ausschließlich an Hand der Viscositätsänderung ausgeführt werden, da die Gebrauchsfähigkeit eines Schmieröles damit nicht eindeutig beurteilt werden kann. Bessere Resultate liefert die Bestimmung des Normalbenzinunlöslichen. Versuche zeigten, daß die zuerst nur volumetrisch nach 24stündigem Stehen erhaltenen Werte untereinander nicht vergleichbar und viel zu hoch waren. Ebenso war auch, infolge der Klebrigkeit der Niederschläge, durch Abzentri-

[1]) Elektr. Light Power **16**, Nr. 9, 49 und 64 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2704 (1939). — [2]) Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **20**, 81 (1939).

fugieren keine genügende Übereinstimmung zu erzielen. Mit Hilfe eines neuen gewichtsanalytischen Verfahrens lassen sich noch Gehalte an Normalbenzinunlöslichem, die unter 0,01% liegen, mit einer Fehlergrenze von $\pm$0,2% ermitteln. Zu diesem Zweck werden etwa 2 *g* des durch eine Filternutsche 25 G 24 filtrierten Öles in einem Becherglas auf der Analysenwaage genau gewogen und mit kleinen Mengen Normalbenzin in einen 100 *ccm*-Meßzylinder eingegossen, bis die Lösung 40 *ccm* beträgt. Nun wird mit einem Glasstab umgerührt und 48 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen. Dann filtriert man langsam durch einen gewogenen Glasfiltertiegel 1 G 4, füllt den Tiegel sechsmal mit Normalbenzin und saugt ab. Nach 1stündigem Trocknen bei 105° und Abkühlen im Exsiccator wird gewogen.

Ein Verfahren zur Schnellmessung der Oxydation von Isolierölen durch Luft hat A. Gemant[1]) ausgearbeitet. Isolieröl wird in einer geschlossenen Apparatur mit etwa dem gleichen Luftvolumen bei einer Ölbadtemperatur von 155° in Gegenwart von Kupfer als Katalysator oxydiert. Mit Hilfe eines angeschmolzenen Manometers hält man während des Versuches den Druck konstant. Die aus dem Volumenverbrauch und der Zeit erhaltenen Kurven sind für die Qualität der Isolieröle charakteristisch, und zwar verlaufen sie um so flacher, je höher der Sludgewert liegt. Zur Erklärung wird angenommen, daß flüchtige Oxydationsprodukte, die der Volumenverminderung entgegenwirken, bei instabilen Ölen in größerer Menge gebildet werden. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich völlig ungeeignete Isolieröle bei einer Versuchsdauer von nur 2 Stdn. ausscheiden. Die Sludgemethode kann dadurch allerdings nicht ersetzt werden und muß zur feineren Beurteilung der Isolieröle stets durchgeführt werden.

Eine Apparatur zur Unterscheidung von Ölen und ähnlichen Stoffen bei tiefen Temperaturen, die B. Steiger[2]) beschreibt, besteht im wesentlichen aus der bekannten Laboratoriumsvorrichtung, bei der ein Gefäß von möglichst geringem Wärmeaustausch, am besten ein Dewar-Gefäß, das teilweise mit Äther gefüllt ist, mittels der durch ständiges Absaugen der Dämpfe bzw. Durchleiten eines indifferenten Gases nutzbar gemachten Verdunstungskälte leicht verdampfender Flüssigkeiten Temperaturen von weit unter 0° erreichen läßt.

Bei der Öluntersuchung eignet sich diese Apparatur vor allem sehr gut zur Bestimmung der in den Ölen enthaltenen Paraffine. Zu diesem Zweck bringt man in das Kühlgefäß ein mittels Schliffs auf ein Verbindungsrohr aufgesetztes Saugrohr. Das Verbindungsrohr führt zu einer Saugflasche außerhalb der Kühleinrichtung. Die zu untersuchende Ölprobe wird in einem Reagensglas neben das Saugrohr in das Kühlgefäß gebracht und bleibt dort bis zur beendeten Krystallisation stehen. Nun hebert oder gießt man den Reagensglasinhalt in das Saugrohr und reguliert mittels eines Dreiwegehahns die Kälteerzeugung oder die Saugwirkung durch die gleiche Wasserstrahlpumpe.

[1]) Trans. Faraday Soc. **32**, 1628 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2820 (1938). — [2]) Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik **1938**, Nr. 1, S. 7.

Außerdem lassen sich mit der Vorrichtung die Paraflow-Zusätze von Ölen feststellen, indem man die Ölprobe mit einem neutralen Lösungsmittel verdünnt und die ausfallenden Stoffe, die entweder reiner Paraflow sind oder den Paraflow stark angereichert enthalten, kontinuierlich filtriert. Die Identifizierung des Paraflow erfolgt mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse und Betrachtung der Säule unter der Analysenquarzlampe.

Um ein Maß der Filtrierbarkeit z. B. der Dieseltreibstoffe bei tiefen Temperaturen zu erhalten, setzt man in die Apparatur ein Filterrohr ein, das an Stelle der Glasfritte eine oder mehrere Scheiben Kupfergaze enthält, und mißt diejenige Zeit mit der Stoppuhr, die eine bestimmte Ölmenge zur Filtration benötigt.

Die beschriebene Vorrichtung erlaubt es, die chromatographische Adsorptionsanalyse der Öle und der verwandten Stoffe auch auf Temperaturgebiete unterhalb 0° auszudehnen, wodurch die Identifizierung bestimmter Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgruppen des Erdöls ermöglicht wird.

Da die zum Nachweis von Petroleum in Terpentinöl angewendeten Methoden auf Pomeranzenöl nicht übertragen werden können, haben Frau Igolen und G. Igolen[1]) ein Verfahren zur schnellen Feststellung und Bestimmung von Petroleum im Guinea-Pomeranzenöl ausgearbeitet, das auf dem Verhalten gegen Alkohol beruht. Eine Mischung gleicher Volumenteile reinen Pomeranzenöles und Alkohols ist oberhalb 22° völlig klar, während in Gegenwart von Petroleum eine Trübung eintritt. L. Hänel.

Farben und Lacke. Über die Eigenschaften der Tallölfettsäuren in chemischer und maltechnischer Hinsicht hat H. Niesen[2]) Versuche gemacht. Tallöl, das aus einem Gemisch von Fettsäuren mit Harzsäuren und Unverseifbarem besteht, zeigt nach Wijs eine Jodzahl von 188,2 und nach Kaufmann eine solche von 189,5; die Säurezahl beträgt 179,65, der Brechungsexponent n_D^{20} ist 1,4958, die Dichte, nach der Aräometermethode bestimmt, beträgt 0,9589, das Molekulargewicht wurde nach K. Rast[3]) mit 300 ermittelt; der durchschnittliche Harzsäuregehalt beträgt 32,78%. Die Abtrennung der Fettsäuren erfolgte durch Veresterung mit Methylalkohol[4]). Zur weiteren Untersuchung des Fettsäuregemisches werden dessen Kennzahlen bestimmt und der Versuch einer Berechnung der Zusammensetzung des Fettsäuregemisches aus der Rhodanzahl und Jodzahl gemacht. Gegenüber dem Leinöl besteht ein erheblicher Unterschied hinsichtlich der Zusammensetzung, und zwar ist der Gehalt des Tallölfettsäuregemisches an Linolensäure sehr viel niedriger. Da die letztere infolge ihrer drei Doppelbindungen wesentlich verantwortlich für die trocknenden Eigenschaften des Leinöls ist, muß das Tallölfettsäuregemisch im Verhältnis zum Leinöl erheblich schlechter trocknende

[1]) Rev. Marques. Parfums de France **16**, 87 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1876 (1939). — [2]) Fette u. Seifen **44**, 426 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **62**, 51 (1923). — [4]) H. Wolff und E. Scholze, Chem. Umschau **31**, 87 (1924); vgl. auch diese Ztschrft. **79**, 225 (1930).

Eigenschaften besitzen. Die Oxydation der Fettsäuren nach K. Hazura[1]) mit Kaliumpermanganat führte zur Erfassung der Oxydationsprodukte von Ölsäure und Linolsäure, während die Oxydationsprodukte der Linolensäure, also Linusin- bzw. Isolinusinsäure, auf diese Weise nicht zu bestimmen waren; dennoch dürfte Linolensäure vorhanden sein, da die Ergebnisse der Hexabromidmethode nach der Wizöff-Methode[2]) darauf hinweisen. Gesättigte Fettsäuren wurden nicht gefunden. Die Hydrierung des Fettsäuremethylestergemisches nach C. Paal[3]) führte zu Stearinsäuremethylester, sodaß man annehmen darf, daß in dem untersuchten Fettsäuregemisch nur ungesättigte Fettsäuren vorliegen. Auch die Verbrennung des im Hochvakuum mehrfach gereinigten Fettsäuremethylestergemisches im Weinbrenner-Automaten zeigt insofern ein interessantes Ergebnis, als die auf Grund der Verbrennungsergebnisse errechnete Jodzahl mit der gefundenen Jodzahl gut übereinstimmt. Die Werte bedingen die Annahme, daß der Hauptbestandteil der Fettsäuren Linolsäure ist, während sich die anderen Komponenten etwa die Waage halten.

Auch der Harzanteil des Tallöles wurde untersucht und als Pinabietinsäure identifiziert, ein Ergebnis, das frühere Arbeiten von A. I. Virtanen[4]) sowie von E. Fonrobert und A. Greth[5]) bestätigt. Ein Vergleich des vorliegenden Materials mit dem früher untersuchten ist jedoch sehr schwierig, da die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches in Tallöl von einer großen Zahl naturgegebener Momente, wie Alter des verwendeten Holzes, Einflüssen des Klimas und ähnlichen Bedingungen abhängig ist. Außerdem ist noch nicht genau bekannt, wie stark der Sulfataufschluß die Harzanteile gegenüber den im nicht aufgeschlossenen Kiefernholz vorhandenen Harz- und Fettsäuren verändern kann.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit von Tallölprodukten für Anstriche werden zwei Tallölfettsäureglyceride hergestellt und mit Leinöl- bzw. Leinölstandölprodukten verglichen. Die Trockenkurven der dargestellten Firnisse zeigen normalen Verlauf; allerdings trocknet ein Firnis auf der Grundlage des reinen Tallölfettsäureglycerids bei den angewendeten Bedingungen schlecht. Auch die Wasserlagerung der Firnisse gibt ein normales Bild. Die Tallölprodukte zeigen ein Verhalten, das zwischen dem der beiden reinen Leinölprodukten liegt, dem Lackleinöl und dem Leinölstandöl mittelviscos. Die Entquellung der wassergelagerten Filme zeigt, daß die Tallölprodukte zur vollständigen Abgabe des Wassers eine längere Zeit benötigen als die reinen Leinölprodukte.

Das beste Urteil gewinnt man aus den Bewitterungsergebnissen. Firnisse auf der Grundlage von harzhaltigem Tallölglycerid verhalten sich schlecht, was für die Technik den Hinweis gibt, daß man die in den Tallöl-

[1]) Monatsh. f. Chem. **8**, 147, 156, 260 (1887); **9**, 180, 198, 469, 947 (1888); **10**, 190 (1889); vgl. diese Ztschrft. **39**, 179 (1900). — [2]) D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., S. 778 (1933). — [3]) J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., II, S. 507 (1925). — [4]) Ann. der Chem. **424**, 150 (1921). — [5]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 93 (1929).

Harzsäure-Gemischen enthaltene Pinabietinsäure entfernen muß, um starkes Verspröden und Zusammenziehen der Aufstriche zu verzögern.

Über die Anwendung der Methode von K. Meinel[1]) zum Nachweis konjugierter Kohlenwasserstoffdoppelbindungen hat O. Priese[2]) Versuche ausgeführt. Es wurden je 2 *g* ungesättigte Ölprodukte in 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der zur Absättigung einer Doppelbindung benötigten Menge Bromlösung versetzt. Diese Bromlösung enthielt in 100 Teilen 90 Teile Methylalkohol, 5 Teile Brom und 5 Teile Calciumbromid. Die Umsetzung zwischen dem zu prüfenden Ölprodukt und der Bromlösung ließ sich durch Abnahme der Farbintensität leicht verfolgen. Sobald Entfärbung eingetreten war, wurde das Reaktionsgemisch mit 50 *ccm* Wasser und 30 *ccm* peroxydfreiem Äther durchgemischt, der Ätherextrakt abgeschieden, getrocknet und filtriert. Je 2 *ccm* dieses Extraktes versetzt man mit 2 *ccm* der von Meinel angegebenen Silberrhodanidaufschwemmung und beobachtet die auftretende Farbnuance nach 1 Min., 15 Min., 1 Stde., 1 Tag und 3 Tagen im Vergleich mit Farblösungen, die auf der Basis von Kongorot hergestellt wurden. Die Versuche ergaben, daß von den beiden Aufschlämmungen, die Meinel angibt, infolge der geringeren Umsetzungsgeschwindigkeiten, diejenige deutlichere Einzelunterschiede erkennen läßt, die in der Weise hergestellt wird, daß man 20 *ccm* einer methylalkoholischen 0,2 n-Ammoniumrhodanidlösung mit 3 *ccm* konz. Salpetersäure und 2 *ccm* kaltgesättigter wäßriger Eisenammoniumalaunlösung versetzt und hierauf bis zur genauen Entfärbung methylalkoholische 0,2 n-Silbernitratlösung hinzufügt. Es zeigte sich, daß Produkte bekannter Konstitution bei den Untersuchungen sich durchaus den Erfahrungen gemäß verhielten. Holzöl sprach auf die Reaktion rasch an: die Entwicklung der vollen Farbintensität benötigt aber auch bei diesem stark ungesättigten Produkt eine gewisse Zeit, sodaß es verständlich ist, wenn beim Synourin-Standöl, bei dem die an sich geringere Zahl der in Konjugation stehenden Doppelbindungen durch die Polymerisation weiterhin vermindert ist, eine starke Verzögerung der Umsetzung eintritt.

An Gemischen aus Leinöl und Holzöl wurde gezeigt, daß durch den Gehalt einer Substanz ohne konjugierte Doppelbindungen an einer anderen mit Doppelbindungen in Konjugation die erzielbare Farbintensität so abgeschwächt wird, daß mittels der Meinel-Methode der Gehalt von etwa 10% eines Öles mit konjugierten Doppelbindungen noch deutlich erkennbar ist oder wahrscheinlich gemacht wird.

Ein Bromüberschuß führte nicht zu falschen Beurteilungen der erhaltenen Farbintensitäten: die Anwendung größerer Mengen Brom, als der Zahl der Doppelbindungen entspricht, scheint sogar die Empfindlichkeit der Reaktion zu steigern.

Über einige Maßnahmen zur Herstellung und Untersuchung brüchiger Lack- und Farbenfilme, insbesondere im Hinblick

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 429 (1937). – [2]) Farbe u. Lack 1938, S. 161 u. 173.

auf die Bestimmung ihrer Reißfestigkeit, Dehnung und Dauerhaftigkeit, berichten E. H. Bayor und L. Kampf[1]). Die Filme werden dadurch erzeugt, daß man den Lack oder die Farbe auf eine dünne Zinnfolie gießt und nun das leicht zu handhabende Versuchsstück in das Extensometer bringt. In diesem schwimmt es auf Quecksilber, das den Schichtträger durch Amalgamation rasch beseitigt und den freien Film übrigläßt. Für die Messungen wird ein Horizontalextensometer verwendet. Diese Methode kann auch dort verwendet werden, wo der Kauritest infolge der Unverträglichkeit der Kaurilösung mit dem Untersuchungsmaterial nicht angewendet werden kann. L. Hänel.

Benzin. Eine Methode zur Bestimmung des Mercaptangehaltes in Benzinen hat William Krause[2]) ausgearbeitet. Er wäscht 100 *ccm* des zu untersuchenden Benzins zur Entfernung von Schwefelwasserstoff in einem 250 *ccm*-Scheidetrichter mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat, fügt aus einer Bürette 1 *ccm* einer vorbereiteten Kupfersulfatlösung zu und schüttelt so lange, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden ist. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn bei weiteren Zusätzen von je 1 *ccm* der Kupfersulfatlösung die blaue Farbe bestehen bleibt. Das Kupferreagens wird hergestellt, indem man 3,928 *g* reinstes, krystallisiertes Kupfersulfat mit 5 Molekülen Krystallwasser in 300—400 *ccm* destilliertem Wasser löst und die Lösung in Eis kühlt. Dazu fügt man langsam einige Kubikzentimeter einer ebenfalls in Eis gekühlten wäßrigen Natronlauge. Der Laugenzusatz muß langsam erfolgen, da die Reaktionswärme sehr groß ist, sodaß das entstehende Kupferhydroxyd sonst leicht in Kupferoxyd übergeht, wodurch die Lösung unbrauchbar wird. Man setzt so lange Natronlauge zu, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Nunmehr bringt man mit der eben ausreichenden Menge eisgekühlter wäßriger Ammoniaklösung den gesamten Niederschlag in Lösung und füllt dann mit destilliertem Wasser auf 1 *l* auf, sodaß man eine Lösung erhält, die je Kubikzentimeter 1 *mg* Kupfer enthält.

Über die unmittelbare Benzinanalyse haben C. L. Thomas, H. S. Bloch und J. Hoekstra[3]) gearbeitet. Sie haben durch Kombination der Fraktionierkolonnen von F. C. B. Marshall[4]) und W. J. Podbielniak[5]) ein Laboratoriumsgerät entwickelt, mit dem sie das zu untersuchende Benzin durch Destillation so zerlegen, daß jede Fraktion nur Moleküle mit gleicher Kohlenstoffzahl enthält. Das Benzin wird in 7 Fraktionen zerlegt, und zwar: 10—40°, diese Fraktion enthält Paraffine und Olefine mit 5 Kohlenstoffatomen; 40—70°, hier kommen Naphthene mit 5 und 6 sowie Paraffine und Olefine mit 6 Kohlenstoffatomen vor; die Fraktion zwischen 70 und 100° umfaßt C_6-Aromate und -Naphthene sowie C_7-Paraffine und -Olefine; in der Fraktion 100—125° sind die Aromaten mit 7, die Paraffine und Olefine mit 8 und die Naphthene mit 7 und 8

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 280 (1938). — [2]) Chemist-Analyst **27**, 14 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 153 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 292 (1932). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 172 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 275 (1934).

Kohlenstoffatomen vereinigt; analog, aber mit je einem Kohlenstoffatom mehr, ist die Verteilung der Gemischteilnehmer der Fraktion 125—150°; in den Fraktionen 150—175° bzw. 175—195° sind die Aromaten mit 9 bzw. 10 und die Paraffine, Olefine und Naphthene mit 10 bzw. 11 Kohlenstoffatomen enthalten.

In jeder Fraktion werden die Olefine nach einer Modifikation der Methoden von A. W. Francis[1]) sowie S. P. Mulliken und R. L. Wakeman[2]) mittels Bromid-Bromatlösung bestimmt. Zu diesem Zweck fügt man in einen Erlenmeyerkolben zu einem gut gekühlten Gemisch von 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und 10 *ccm* 10%iger Schwefelsäure 1 *ccm* des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffes. Nach kräftigem Schütteln und erneutem Kühlen gibt man aus einer Bürette 1 *ccm* 0,5 n-Bromid-Bromatlösung zu und schüttelt bis zum Verschwinden der gelben Farbe. Dann läßt man so lange je 1 *ccm* der Lösung zulaufen, bis der Tetrachlorkohlenstoff deutlich gelb bleibt. Für je 10 *ccm* der verbrauchten Bromid-Bromatlösung setzt man dem Kolbeninhalt weitere 5 *ccm* der 10%igen Schwefelsäure zu. Nach Zugabe von 5 *ccm* einer 15%igen Kaliumjodidlösung titriert man mit 0,2 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Die Bromzahl B wird nach der Formel

$$B = \frac{8}{d} (N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2)$$

berechnet. In dieser Formel bedeutet N_1 die Normalität und V_1 die verbrauchten Kubikzentimeter der Bromid-Bromatlösung. N_2 und V_2 geben die gleichen Zahlen der verwendeten Thiosulfatlösung an; d ist das spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffgemisches bei der Versuchstemperatur.

Die Olefine und Aromaten werden aus dem Gemisch mittels rauchender Schwefelsäure (mit 25% Schwefeltrioxyd) ausgezogen. Im Rest erfolgt die Bestimmung der Naphthene und Paraffine nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat oder Natriumsulfat aus dem Brechungsindex. Für eine Benzinanalyse sind etwa 100—200 *ccm* Substanz notwendig.

L. Hänel.

Lösungsmittel. N. N. Murty und H. K. Sen[3]) haben ein Verfahren zur Näherungsanalyse von Kohlenwasserstoff-Lackverdünnungsmitteln ausgearbeitet. Aus Lösungsmitteln, die aus Mischungen von aromatischen und Paraffinkohlenwasserstoffen sowie Naphthenen bestehen und nicht mehr als 1% an Olefinen enthalten, entfernen sie mittels rauchender Schwefelsäure mit einem Gehalt von 20–30% freien Schwefeltrioxyds sämtliche Aromaten. Der Brechungsindex dieser Aromaten wird im Mittel zu 1,4960 angenommen. Mit Hilfe des Abbe-Refraktometers wird nun der Brechungsindex des Verdünnungsmittels und des Raffinats ermittelt. Der Aromatengehalt x berechnet sich dann aus der Gleichung: Brechungsindex des Verdünnungsmittels = Brechungsindex des Raffinats $(1 - x) + 1{,}4950\,x$.

[1]) Ind. Eng. Chem. **18**, 821 (1926); vgl. diese Ztschrft. **108**, 292 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 292 (1937). — [3]) Paint, Oil chem. Rev. **100**, Nr. 24, 18 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1665 (1939).

Zur Methodik der Analyse technischer Lösungsmittel gibt H. H. Weber[1]) einen weiteren Beitrag[2]). Bei der Anwendung der früher modifizierten Reaktion von I. Guareschi[3]) und S. Lustgarten[4]) ergab sich, daß es in den meisten praktisch vorkommenden Fällen gelingt, eine Unterscheidung der Chlorkohlenwasserstoffe herbeizuführen. Lediglich die durch ihre intensive Blaufärbung in alkalischer Cyclohexanol-α-Naphthollösung leicht kenntliche Gruppe: Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zeigte bei der weiteren Prüfung nicht immer so ausgeprägte Unterschiede, daß die Analysen zweifelsfrei waren. Das aus den Nachweisverfahren für Glykoläther, Alkohole und Dioxan als spezifisches Reagens bekannte 2,7-Dioxynaphthalin[5]) läßt sich auch hier unter bestimmten Versuchsbedingungen mit Erfolg anwenden.

Zur Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid versetzt man in einem Reagensglas 1 Tropfen der Chlorkohlenwasserstoffe mit 2 *ccm* reinem Cyclohexanol, einem linsengroßen Stück Natriumhydroxyd und einer Messerspitze 2,7-Dioxynaphthalin. Man stellt das Reagensglas genau 45 Sek. in ein siedendes Glykolbad, gießt vom Ätznatron ab, kühlt und versetzt mit 2 *ccm* Eisessig und 4 *ccm* Äthanol. Methylenchlorid färbt stahlblau, Chloroform tiefrot und Tetrachlorkohlenstoff hell gelbbraun.

Zum Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform erwärmt man 1 Tropfen des Chlorkohlenwasserstoffgemisches mit 1 *ccm* Cyclopentanol und etwas Natriumhydroxyd über kleiner Flamme 25 Sek. zum Sieden und vermischt dann mit 4 *ccm* Äthanol. Tetrachlorkohlenstoff gibt unter diesen Bedingungen eine intensive, tief nußbraune Färbung, während Chloroform eine hell citronengelbe Färbung zeigt.

Zur Prüfung auf Methylenchlorid in Chloroform wird wiederum 1 Tropfen des Chlorkohlenwasserstoffgemisches mit Cyclopentanol und Natriumhydroxyd 25 Sek. erhitzt und dann sofort 35 Sek. sehr kräftig geschüttelt, wobei sich in Anwesenheit von Methylenchlorid die Flüssigkeit tiefrot färbt. Hierauf gibt man 4 *ccm* Äthanol zu und schüttelt wiederum gut durch. Methylenchlorid gibt eine kräftige, rote bis rotbraune Färbung, während Chloroform unter den gleichen Bedingungen eine gelbe bis gelbbräunliche Färbung ergibt. Die Anwesenheit von Benzin stört die Reaktion nicht.

Zum Nachweis von Chloroform in Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid wird die raschere Verseifbarkeit des Chloroforms mit Alkalihydroxyd ausgenützt. 1 Tropfen des Lösungsmittelgemisches erhitzt man im Reagensglas mit 2 *ccm* Cyclohexanol, einer Messerspitze α-Naphthol und 2 *ccm* 20%iger wäßriger Kalilauge unter kräftigem Schütteln 15 Sek. zum Sieden. Bei Anwesenheit von Chloroform färbt sich die

[1]) Chem. Ztg. **57**, 836 (1933); vgl. diese Ztschrft. **93**, 44 (1933); **95**, 292 (1933); **97**, 314 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **61**, 807 (1937). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **5**, 1055 (1872). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **22**, 97 u. 467 (1884). — [5]) H. H. Weber, Praktische Lösungsmittelanalyse. Systematischer Analysengang unter Berücksichtigung gewerbehygienischer Gesichtspunkte (1936).

obere Schicht intensiv blau, während Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid in der oberen Schicht keine Färbung hervorrufen. Es läßt sich noch 1% Chloroform neben den anderen beiden Chlorkohlenwasserstoffen deutlich nachweisen.

Über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Empfindlichkeit seiner Acetonreaktion hat J. G. Megaloikonomos[1]) gearbeitet. Die früher beschriebene[2]) Farbreaktion für den Nachweis von Aceton wird durch die Gegenwart von schwefliger Säure beeinflußt, sodaß sie manchmal negativ ausfallen kann, obwohl in der zu untersuchenden Lösung Aceton vorhanden ist. Es wird deshalb vorgeschlagen, zu 25 *ccm* schweflige Säure enthaltendem Alkohol einen geringen Überschuß einer 0,1 n-Jodlösung zu geben und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Natronlauge zu versetzen, rasch mit Eisessig anzusäuern und dann auf das ursprüngliche Volumen einzuengen. Das Destillat gibt die Acetonreaktion mit dem gleichen Farbton wie die von schwefliger Säure freie Alkohollösung bei gleichem Acetongehalt. In Gegenwart von schwefliger Säure vor der Behandlung tritt dagegen nur eine schwach positive bis negative Farbreaktion ein. Ein Gehalt von 0,022% Schwefeldioxyd beeinträchtigt die Reaktion nur unwesentlich. Setzt man zu unvollkommen rektifiziertem Alkohol 1 Tropfen einer alkoholischen 1%igen Schwefeldioxydlösung, so tritt bei Ausführung der Acetonreaktion nach dem Zugeben von Eisessig keine Rotfärbung auf. Im gleichen Alkohol ohne Zusatz von Schwefeldioxyd ist sie jedoch deutlich zu erkennen, was der Anwesenheit von Aldehyden zuzuschreiben ist. Die Gegenwart von größeren Mengen Aldehyd verursacht blaßrosa bis rote Färbung, die nach 30 Sek. in Grau umschlägt. Denaturierter Spiritus gibt nach dem Zufügen eines Tropfens alkoholischer Schwefeldioxydlösung auf Zusatz von Eisessig eine Rosa- bis Rotfärbung. Sie bleibt um so länger bestehen, je größer der Acetongehalt ist. Wird Alkohol mit Tollens-Reagens versetzt, so geben 2 *ccm* des Vorlaufs nach Zufügen einer alkoholischen Schwefeldioxydlösung und Eisessig sofort eine hellgelbe Färbung, die lange Zeit bestehen bleibt. In Anwesenheit von Spuren Aceton tritt Rosafärbung auf. Eine Alkoholprobe mit einem Gehalt von 0,00625% Aceton gibt bei dieser Arbeitsweise eine sofort auftretende Rosafärbung, die 30 bis 60 Sek. bestehen bleibt und dann allmählich verblaßt.

Die Bestimmung des Schwefels in brennbaren Flüssigkeiten nimmt E. Boye[3]) in einem sehr einfachen Apparat vor. Der Verbrennungsraum besteht aus zwei Glasröhren von etwa 5 *cm* Durchmesser. Das obere Rohr ist am oberen Rand zu einem engeren Rohr ausgezogen oder mit einem Stopfen verschlossen und mit zwei Waschflaschen verbunden, die ein bekanntes Volumen einer n-Lauge unter Zusatz von 5%igem Wasserstoffsuperoxyd und Methylorange als Indikator enthalten. Das untere Rohr ist am unteren Ende auf die gleiche Weise an zwei Waschflaschen, die mit 50%iger Kalilauge gefüllt sind, oder an einen

[1]) Praktika **12**, 426 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3850 (1938). — [2]) Praktika **12**, 226 (1937); vgl. diese Ztschrft. **123**, 39 (1941). — [3]) Chem. Ztg. **62**, 208 (1938).

Natronkalkturm angeschlossen. Beide Rohre sind luftdicht durch einen dazwischen gelegten Gummiring verbunden. Die zu untersuchende Flüssigkeit füllt man in ein Erlenmeyerkölbchen von etwa 10 *ccm* Inhalt, verschließt dieses mit einem durchbohrten Korkstopfen, durch den man ein Glas- oder Metallrohr mit Docht führt. Zu Beginn des Versuches wird dieses Gefäß leer und mit Flüssigkeit gewogen. Das Erlenmeyerkölbchen stellt man auf einen dreifach durchbohrten Korken im weiten unteren Glasrohr und schließt dann die gesamte Apparatur entweder an eine Druckluftleitung oder an eine Saugpumpe an. Nachdem der Docht entzündet ist, wird der Verschluß zwischen den beiden Rohröffnungen hergestellt und der Über- oder Unterdruck so reguliert, daß die Flamme ruhig brennt und an den Glaswänden keine Abscheidung von Ruß stattfinden kann. Zur Bestimmung der aus dem Schwefel der Flüssigkeit entstandenen Schwefelsäure wird der Inhalt der Waschflaschen hinter dem Verbrennungsraum mit einer n-Säure angesäuert, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und mit n-Lauge zurücktitriert. Die Ergebnisse der Analysen stimmen mit den nach Carius ermittelten Zahlen recht gut überein. Bei einem Steinöl wurde z. B. nach Carius ein Schwefelgehalt von 0,34% ermittelt, während sich nach der neuen Versuchsanordnung ein Wert von 0,37% ergab.

E. L. Baldeschwieler, M. D. Morgan und W. J. Troeller[1]) haben ihren Kauri-Butanol-Test[2]) für die Lösefähigkeitsbestimmung von Kohlenwasserstoffen zu einer Mikromethode weiterentwickelt. Sie beruht ebenso wie das Makroverfahren auf der Bestimmung des Trübungspunktes einer Standardlösung von Kauri-Harz in Butanol durch Zugabe des zu prüfenden Kohlenwasserstoffes. Zur Durchführung der Bestimmung wird ein Gefäß von etwa 5 *ccm* Inhalt verwendet, das in eine mit Wasser von 25° gefüllte Krystallisierschale eintaucht. Das Gefäß wird mit 0,2—0,4 *g* der genau abgewogenen Kauri-Butanollösung gefüllt und während der Titration mittels eines Metalldrahtes gerührt. Den zu untersuchenden Kohlenwasserstoff gibt man aus einer in 0,01 *ccm* geteilten Bürette tropfenweise zu. Die Werte werden auf die bei der Standardbestimmung üblichen 20 *ccm* Kauri-Butanollösung nach der Formel $x = 20\ S/W$ ausgerechnet. Hierin bedeutet x den Kauri-Butanolwert; W gibt die Kauri-Butanollösung in Grammen an und S ist die bei der Titration verbrauchte Menge des Kohlenwasserstoffes in Kubikzentimetern.

Es wurde die Lösefähigkeit von 36 Kohlenwasserstoffen bestimmt, wobei sich ergab, daß sie bei den Aliphaten proportional der steigenden Anzahl der C-Atome sinkt; Olefine weisen in allen Fällen eine höhere Lösefähigkeit auf als die Paraffinkohlenwasserstoffe gleicher Kohlenstoffzahl. Bei Naphthenen sinkt die Lösefähigkeit mit der Länge der im Molekül enthaltenen aliphatischen Seitenkette. Die Lösefähigkeit von Kohlenwasserstoffen läßt sich also aus der Struktur der Moleküle zahlenmäßig errechnen. L. Hänel.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 540 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 378 (1937).

Ätherische Öle. Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in Rohstoffen haben P. A. Rowaan und A. J. van Duuren[1]) den zu diesem Zweck entworfenen Destillationsapparat von T. T. Cocking und G. Middleton[2]), bei dem der Dampf von oben in den Kühler eintritt, etwas abgeändert und destillieren 10 *g* des grobgemahlenen Materials mit 200 *ccm* 10%iger Kochsalzlösung so lange, bis das Volumen im Meßröhrchen nicht mehr zunimmt. Etwaige Ölverluste lassen sich durch eine Korrektur von 0,07—0,13 *ccm* für Ölvolumina von 0,25 bis 2,0 *ccm* ausgleichen.

Ebenso wird ein neuer Apparat[3]) zur Schnellbestimmung ätherischer Öle nach Unger beschrieben[4]). Wie aus Abb. 32 ersichtlich, besitzt der Apparat ein nach oben verjüngtes Meßrohr, das noch die Ablesung von 0,01 *ccm* Öl gestattet. Zur Destillation bringt man 10 *g* der Droge mit 200 bis 300 *ccm* Wasser in den Destillationskolben und den Czakohahn in die Stellung I. Nach Beendigung wird der Hahn langsam in Stellung II gebracht, nachdem man vorher in das Seitenrohr eine auf 30—40° erwärmte Kochsalzlösung eingefüllt hat. Diese erhöht das spezifische Gewicht des Wassers und bewirkt eine bessere Abscheidung des Öles. Auf diese Weise treibt man das Öl in das feinere Meßrohr und bringt dann den Hahn in Stellung III.

W. Dehio.

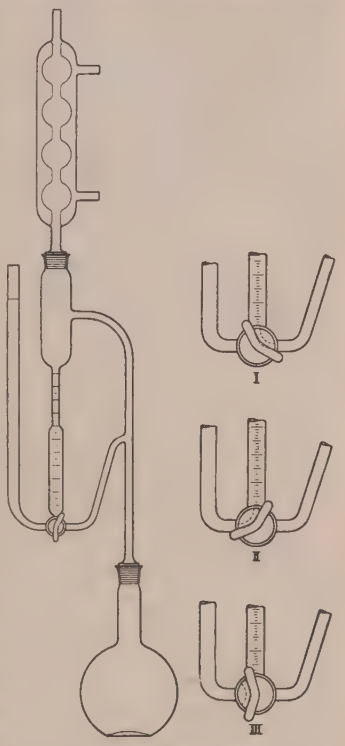


Abb. 32.

Über Zinkbestimmung in Pflanzenmaterialien unter Benutzung der Quecksilbertropfelektrode berichten J. F. Reed und R. W. Cummings[5]). Man verascht das Pflanzenmaterial (0,5—2,0 *g*) bei noch nicht 450° C, nimmt die Asche in 1—2 *ccm* konz. Salzsäure auf, dampft zur Trockne ein, nimmt in wenigen Kubikzentimetern n-Salzsäure auf und führt mit 20—30 *ccm* Wasser in ein 50 *ccm*-Becherglas über. Dann stellt man mit Hilfe von verdünntem Ammoniak mittels der Glaselektrode auf einen p_H-Wert zwischen 4 und 5 ein, filtriert, wäscht nach und bringt das Filtrat auf dem Dampfbad zur Trockne, nimmt den Rückstand in 25 *ccm*

[1]) Chem. Weekbl. **34**, 534 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2603 (1937). — [2]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **8**, 435 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3175 (1936). — [3]) Pharm. Ztg. **81**, 1400 (1936). — [4]) Hersteller C. Geyer-Berlin NW 7. — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 489 (1940).

einer 0,1 n-Lösung von Ammoniumacetat vom p_H-Wert 4,6 auf, die an Kaliumrhodanid 0,025 n ist, und bestimmt dann das Zink polarographisch, nachdem man vor der Bestimmung den Sauerstoff durch Einleiten von reinem Stickstoff ausgetrieben hat. — Die Einstellung der Reaktion auf den p_H-Wert 4—5 nimmt aus der Lösung praktisch alles Aluminium- und EisenII-Ion heraus. Obgleich dann die Alkalimetalle und die meisten anderen Bestandteile noch nicht entfernt worden sind, kann man doch das Zink polarographisch in ihrer Gegenwart bestimmen. — Die Verfasser bedienen sich eines Polarographen nach J. Heyrovsky[1]) und der Quecksilberelektrode nach I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[2]) und kontrollieren die Richtigkeit der Ergebnisse an Blindversuchen. Sie stellen fest, daß man so das Zink in Gegenwart aller Bestandteile, die in Pflanzenaschen gewöhnlich vorkommen, bestimmen kann mit Ausnahme derer, die durch die Einstellung der Aschenreaktion auf den p_H-Wert 4—5 entfernt werden, ferner daß auch Anwesenheit übernormaler Mengen dieser Bestandteile die Bestimmung nicht stört. Die Grenzen der Methode bei Verwendung von 1 *g* des Pflanzenmaterials liegen zwischen 0,5 oder mehr bis zu 0,0005% Zink in der Pflanze. Die Genauigkeit der Methode ist zum großen Teil durch die Messung der Stufenhöhe begrenzt. Wenn man eine Galvanometerempfindlichkeit auswählen kann, die eine Zinkstufenhöhe von 20 *mm* oder mehr gibt, so liegt die Genauigkeit innerhalb $\pm$5%. — Die Arbeit ist mit ausführlichen Beispielen und Polarogrammen ausgestattet, die im Original einzusehen sind.

K. Fresenius.

Zur Bestimmung der Rohfaser unter Verwendung von Kaliumsulfat als Filtrierhilfe empfehlen A. M. Neubert, F. van Amburgh und J. L. St. John[3]) folgende Methode, um das Filtrieren gelegentlich vorkommender Mischfuttermuster zu erleichtern: Man benutzt die amtliche Methode der Association of Official Agriculturical Chemists[4]) für Rohfaser in Futtermitteln mit der Abänderung, daß zum Fasermuster in heißem Wasser zerteiltes gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben wird, ehe man durch einen Goochtiegel filtriert. Man bringt die Probe nach dem Digerieren mit Natronlauge aus dem Digestionskolben auf das Filtertuch, läßt die Lauge ablaufen und wäscht die Faser mit heißem Wasser. Stellen sich hierbei Schwierigkeiten ein, so sprüht man gepulvertes Kaliumsulfat auf die Probe, wäscht dann mit 100 *ccm* heißen Wassers in ein 250 *ccm*-Becherglas und setzt unter Umrühren zu der heißen Lösung 10—20 *g* gepulvertes Kaliumsulfat hinzu. Die Gegenwart von ungelöstem Kaliumsulfat stört an dieser Stelle nicht. Läßt man nun die Probe einige Sekunden stehen, so schlägt sich die wasserhaltige schwebende Faser nieder. Man kann dann die überstehende Flüssigkeit bequem von der Faser abgießen und diese in einem Goochtiegel mit heißer 5%iger Kaliumsulfatlösung auswaschen. Die Filtration ging bei allen Mustern sehr rasch und man brauchte nicht zu dekantieren; die schwierig zu filtrierende

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 203 (1934). — [2]) Journ. Chem. Rev. **24**, 1 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 451 (1940). — [4]) Official and Tentative Methods of Analysis, 4. Aufl., S. 340 (1935).

kolloidale Faser war durch die Behandlung in einen leicht filtrierbaren Zustand gebracht worden. Um das Muster im Goochtiegel mit heißem Wasser erfolgreich auszuwaschen, braucht man nur noch geringe Mengen von Wasser. Hat man die Menge des Kaliumsulfats in der Faser durch Waschen unter eine gewisse Konzentration gebracht, so nimmt die Faser ihre wasserhaltige Form wieder an und der Filtrationsprozeß wird angehalten. Läßt man die schwebende Faser vor der Behandlung mit Kaliumsulfat abkühlen, so vermindert sich die Wirksamkeit des Sulfatzusatzes. Man wäscht dann die Faser mit 10 *ccm* 95%igen Äthylalkohols, spült den Tiegel außen mit Wasser ab und wischt ihn trocken, um anhängendes Kaliumsulfat von der Außenseite und der Bodenfläche des Tiegels zu entfernen, ehe man bei 110° C zum konstanten Gewicht trocknet. Nach dem Trocknen und Wägen verascht man das Muster bei 600—800° C, läßt abkühlen und wägt abermals. — Die Verfasser geben eine im Original einzusehende Tabelle von Proben leichter und schwieriger filtrierbarer Futtermittel- und Faecesproben, die nach der alten und der neuen Methode analysiert worden sind. Die Übereinstimmung beider Methoden ist sehr gut, doch wurde für die Ausführung der alten Methode in einigen Fällen fast die gleiche Zeit wie nach der neuen Methode gebraucht, in anderen Fällen aber erforderte die alte Methode 20 Min. bis 24 Stdn. oder (bei Schaffaeces) 1 Stde. bis 24 Stdn., während die neue Methode in 5 Min. zum Ziel führte. Wenn auch die Ergebnisse nach der neuen Methode in gewissen Fällen niedriger waren als nach der offziiellen, so halten die Verfasser doch die neue Methode für die richtigere. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. W. Brandrup, Galenische Pharmazie. Zweite verbesserte und ergänzte Auflage. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. VI. 64 Seiten. Preis brosch. RM. 2.80.

Die Tatsache, daß schon $^3/_4$ Jahre nach dem ersten Erscheinen[1]) dieser als Band 4 der Sammlung „Die Lehrapotheke" (Herausgeber: K. H. Bauer) erschienenen Schrift die zweite Auflage vorliegt, ist der beste Beweis dafür, daß das Büchlein einem lebhaften Bedürfnis entspricht. Ein Abschnitt über Ampullen und ein weiterer über die Reichsformeln sind neu hinzugekommen. Auch sonst finden sich manche Ergänzungen und Verbesserungen. R. Fresenius.

Pharmazeutische Präparate. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Colchicin in den Samen und der Tinktur mit Hilfe des Pulfrich-Photometers hat E. Beuttel[2]) ausgearbeitet. Die gravimetrische Methode des DAB VI ist umständlich und zeitraubend, und da Colchicin neben seiner therapeutischen Verwendung heute eine große Rolle in der Vererbungs- und Züchtungsforschung spielt, so ist eine Methode zu seiner schnellen Bestimmung erwünscht.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **122**, 314 (1941). [2]) Süddeutsche Apotheker-Ztg. **80**, 453 (1940).

Zur colorimetrischen Bestimmung wurde die auch im DAB VI genannte Methode nach S. Zeisel[1]) gewählt, nach der Colchicin nach dem Erhitzen mit Salzsäure und nach Zugabe einer EisenIII-chlorid-Lösung eine intensive Grünfärbung gibt. Die Intensität dieser Färbung hängt aber nicht nur vom Colchicingehalt ab, sondern auch von der Temperatur bei Zugabe der EisenIII-chlorid-Lösung, der Salzsäurekonzentration und der Erwärmungszeit. Bei Berücksichtigung dieser Umstände gilt für die Beziehung zwischen Konzentration der Lösung und Intensität der Färbung das Lambert-Beersche Gesetz.

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden 30 *ccm* einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Colchicin. puriss. cryst. DAB VI „Merck" mit 2 *ccm* verdünnter Salzsäure versetzt und 30 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dazu muß der Kolben mit der Lösung im siedenden Wasser schwimmend genau 30 Min. erhitzt werden; noch während der Kolben schwimmt gibt man 1 *ccm* einer frisch bereiteten 5%igen Lösung von EisenIII-chlorid hinzu; dann wird der Kolben herausgenommen und umgeschwenkt. Keinesfalls darf die Lösung nur auf dem Wasserbad erhitzt werden, da man sonst zu niedrige Werte erhält. Nach einstündigem Erkaltenlassen führt man die Lösung in einen Meßkolben von 50 *ccm* über und füllt zur Marke auf. Die Lichtabsorption wird im Stufenphotometer bei einer Schichtdicke der Küvette von 10 *mm* mit Rotfilter S 66,6 gemessen, bei welchem am besten die störende Gelbfärbung der wäßrigen Auszüge von Sem. Colchici ausgeschaltet wird. In die Vergleichsküvette wurde eine 1:5 verdünnte Lösung von EisenIII-chlorid gegeben. Zwecks Aufstellung der Eichkurve wurden Lösungen verschiedenen Gehalts nach obiger Methode behandelt und die Photometerwerte in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle
der Eichwerte wäßriger Lösungen von Colchicin. puriss. „Merck".

Colchicin *mg* in 50 *ccm*	Lichtdurchlässigkeit in %, Filter S 66,6, Küvette 10 *mm*	Extinktion
1	84,0	0,076
2	70,3	0,151
3	59,0	0,229
4	49,5	0,305
5	41,5	0,382
6	34,9	0,457
7	29,4	0,532
8	24,6	0,610

Zur Gehaltsbestimmung in Semen Colchici extrahiert man 10 *g* mittelfeines Pulver 1 Stde. lang mit 100 *ccm* destilliertem Wasser im Wasserbad

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 63 (1915).

bei 50—60°, läßt absitzen, dekantiert den Auszug und filtriert ihn. 50 *g* desselben (= 5 *g* Droge) versetzt man mit 5 *g* Bleiessig, schüttelt 3 Min. und filtriert. Das Filtrat schüttelt man 3 Min. mit 2 *g* fein zerriebenem Natriumphosphat und filtriert nochmals. Dann wägt man genau 22 *g* des Filtrats (= 2 *g* Droge) in einen Erlenmeyerkolben von 150 *ccm*, ergänzt mit destilliertem Wasser auf 60 *g* und fügt 4 *ccm* verdünnte Salzsäure hinzu. Darauf erhitzt man, wie oben gesagt, 30 Min. im siedenden Wasserbad, gibt 2 *ccm* frischer 5%iger EisenIII-chlorid-Lösung hinzu, schüttelt um und läßt 1 Stde. erkalten. Man führt die Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben über und füllt zur Marke auf. Zur Ausschaltung der Eigenfarbe gibt man in die Vergleichsküvette eine gleich starke Verdünnung des geklärten Auszuges (11 *g* auf 50 *ccm* aufgefüllt). Die Lichtdurchlässigkeit bestimmt man in der 10 *mm*-Küvette mit Filter S 66,6. Die aus der Photometerablesung im Vergleich mit der Tabelle sich ergebenden Werte entsprechen dem Gehalt in Milligrammen Colchicin in 50 *ccm* der Meßlösung, also in 1 *g* Droge.

Zur Gehaltsbestimmung von Tinctura Colchici dampft man 40 *g* der Tinktur in einem gewogenen Kolben auf dem Wasserbad auf etwa 10 *g* ein, ergänzt mit Wasser auf 38 *g* und gibt 2 *g* Bleiessig hinzu. Nach 3 Min. langem Schütteln filtriert man, entbleit mit 1 *g* Natriumphosphat, filtriert, verdünnt 20 *g* des Filtrats (= 20 *g* Tinktur) mit 60 *g* Wasser und behandelt weiter wie bei Sem. Colchici. In die Vergleichsküvette gibt man eine Verdünnung von 10 *g* des Filtrats in 50 *ccm*. Eine dem DAB VI entsprechende Tinktur ergibt einen Photometerwert von höchstens 49,5% Lichtdurchlässigkeit.

Die im Vergleich mit der gravimetrischen Methode erhaltenen Werte zeigten eine gute Übereinstimmung.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Bitterstoffe von Lactuca virosa haben G. Schenck, W. Schreber und H. Graf[1]) eingehende Versuche angestellt. Die beiden Bitterstoffe, Lactucin und Lactucopikrin, lassen sich danach beide zusammen mit Hilfe des Stufenphotometers bestimmen, doch erscheint eine genaue Bestimmung jedes einzelnen der Bitterstoffe nicht gut ausführbar. In der Arbeit werden die Versuche in saurem Medium, nach Reduktion mit Zink und Salzsäure, sowie die in alkalischem Medium ausführlich beschrieben. Um aber den Gesamtgehalt beider Bitterstoffe zu ermitteln, gibt man 10 *ccm* der zu prüfenden Lösung in einen 20 *ccm*-Meßkolben und füllt mit 5%iger methanolischer Natronlauge zur Marke auf, worauf man die Mischung auf 80 Min. in einen Thermostaten von 25° stellt. Nach dieser Zeit sind die Farbtöne bei beiden Bitterstoffen fast vollkommen gleich, und ihre Menge läßt sich gut im Stufenphotometer bei Anwendung des Filters S 43 und einer 2—3 *cm*-Küvette bestimmen. Bei Verwendung solcher Küvetten kann man noch weniger als 100 γ Bitterstoff quantitativ bestimmen.

Die Aufnahme der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung ins DAB VI befürwortet L. Kofler[2]). Er weist dabei auf deren große

[1]) Arch. der Pharm. 278, 337 (1940). — [2]) Arch. der Pharm. 278, 350 (1940).

Vorteile hin und beschreibt auch die Arbeitsweise genauer. Abgesehen von der geringen Substanzmenge, die zur Mikromethode benötigt wird, fällt auch bei ihr die 24stündige Trocknung der Substanz fort, die bei der Makromethode im Capillarrohr vom Arzneibuch vorgeschrieben ist. Auch läßt sich die Bestimmung selbst schneller ausführen, da der Temperaturanstieg, der nach dem Arzneibuch in ½ Min. nur 1° betragen soll, bei der Mikromethode um 4° in der Minute erfolgt. Nebenbei können auch noch die mehr oder weniger leichte Sublimierbarkeit und die Lichtbrechung einer Substanz ermittelt werden. Der Arbeit ist auch eine Tabelle verschiedener Schmelzpunkte, der Lichtbrechung und der eutektischen Temperaturen besonderer Mischungen unscharf schmelzender Substanzen beigegeben.

Die Aufnahme der Mikromethode in eine neue Ausgabe des DAB VI wäre in jedem Falle wünschenswert.

Zur Bestimmung des m-Kresols in Cresol. crudum als Trinitroderivat hat H. Mühlemann[1]) eine Abänderung der Methode der Pharmacopoea Helvetica V ausgearbeitet. Danach erhitzt man 10 *g* m-Kresol 1 Stde. lang mit 30 *g* Schwefelsäure, kühlt ab und nitriert mit 90 *ccm* eines Gemisches von 6 Teilen rauchender und 4 Teilen konz. Salpetersäure. Nach 15 Min. gießt man die Mischung in 40 *ccm* Wasser, spült mit weiteren 40 *ccm* Wasser nach, saugt ab, trocknet und wägt das Trinitroderivat. Von diesem entsprechen 1,7243 *g* 1 *g* m-Kresol. Zu den Versuchen wurde reines m-Kresol aus m-Nitrotoluol hergestellt und gereinigt.

Zur Bestimmung von Holzschliff in Zellstoffwatte schlägt O. Eichler[2]) einige Methoden vor. Zur Bestimmung als Lignin durchfeuchtet man 1 *g* Zellstoffwatte mit 50 *ccm* 38%iger Salzsäure, gibt dann 5 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und läßt alles 24 Stdn. stehen. Dann verdünnt man auf 500 *ccm*, kocht auf, filtriert und wägt den getrockneten Rückstand. 25% desselben entsprechen dem Gehalt der Watte an Holzschliff. Schätzungsweise läßt sich dieser auch mit alkoholischer Phloroglucin-Salzsäure bestimmen. Eichler benutzt dazu eine alkoholische 0,1%ige Phloroglucinlösung, von der er 3 Teile mit 7 Teilen 6%iger Salzsäure mischt. Die erhaltenen Färbungen vergleicht man mit Standardmustern. Zum mikroskopischen schätzungsweisen Nachweis schlägt Eichler eine Färbung mit gleichen Teilen von Baumwollbraun W, Brillantkongoblau RW (beide 1:70) und 6%iger Natriumsulfatlösung vor.

W. Dehio.

---

[1]) Pharm. Acta Helvetiae **15**, 141 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3366 (1940). — [2]) Deutsche Apoth. Ztg. **55**, 607 (1940); durch. Chem. Zentrbl. **111**, II, 3225 (1940).

Über die Jodidbestimmung mit Hilfe von Eisen^{III}-chlorid und ihre Anwendung zur Trennung von Chlor-Ion und zur Silberbestimmung.

Von

W. Erber.

Nach Versuchen und unter Mitarbeit von G. Lieber.

[Eingegangen am 27. Oktober 1941.]

1.

Wir suchten nach einer Methode, um Silber in komplexen Lösungen[1]) rasch und genau zu bestimmen. Da wir von komplexen Silberchloridlösungen ausgingen, verbot die Anwesenheit von überschüssigem Chlor-Ion die Anwendung der Volhardschen oder einer ähnlichen Methode.

Es lag nahe, das Silber-Ion als AgJ auszufällen und den Überschuß des angewendeten Jod-Ions zu titrieren. Damit erweiterte sich das Problem zu dem der Trennung des Jod-Ions von Chlor-Ion, das allgemeineres Interesse finden dürfte.

Wir kamen zum Ziel durch Oxydation des überschüssigen Jod-Ions zu freiem Jod und nachfolgende Titration. Das Oxydationsmittel mußte milde wirken, um in saurer Lösung bei Gegenwart von Cl' arbeiten zu können. Wir fanden, daß $FeCl_3$ unter bestimmten Bedingungen das Jod-Ion quantitativ oxydiert, ohne das ausgefällte Silberjodid anzugreifen. Der Überschuß an $Fe^{\cdots}$ wurde durch NaF gebunden.

2.

Die Schlüsselstelle dieser Arbeitsweise ist der glatte Ablauf der Reaktion

$$Fe^{\cdots} + J' = Fe^{\cdot\cdot} + {}^1/_2\, J_2.$$

Wir prüften in silberfreier Lösung, ob die Reaktion analytisch[2]) anwendbar sei, da uns die Literaturangaben nicht befriedigten.

---

[1]) Die Messung der Auflösungsgeschwindigkeit der Silberhalogenide in den zugehörigen Halogenwasserstoffsäuren, über die demnächst berichtet wird, sollte durch schnelle Serienbestimmungen erleichtert werden. — [2]) Viel häufiger als zur Jodidbestimmung wurde die Reaktion zur jodometrischen Eisenbestimmung herangezogen, vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. System-Nr. 59, Eisen B, S. 839f. (1923).

K. Seubert und seine Mitarbeiter[1]), die den Reaktionsverlauf eingehend untersuchten, erhielten eine annähernd 100%ige J-Ausbeute erst nach Tagen; sie arbeiteten in verdünnten, neutralen oder schwach sauren Lösungen bei 12°.

E. Rupp und W. Schirmer[2]) wandten die Reaktion erstmals zur Jodbestimmung an. Bei sehr hoher $FeCl_3$-Konzentration und in neutraler Lösung ist die Umsetzung bei Zimmertemperatur nach 1 Stde. vollständig. Rupp und Schirmer vernichteten den $FeCl_3$-Überschuß mit H_3PO_4; das ausgeschiedene Jod lösten sie durch nachträgliche Zugabe von KJ.

I. M. Kolthoffs[3]) nicht näher belegter Angabe, die Schirmersche Methode gebe keine guten Resultate, können wir nicht beipflichten; eine wiederholte Nachprüfung ergab durchaus brauchbare Werte. Allerdings durfte die Jodidmenge nicht zu niedrig sein, wenn Plusfehler nicht ins Gewicht fallen sollten, die wahrscheinlich von geringer Cl_2-Bildung herrührten[4]).

Bezüglich der Theorie der Reaktion, namentlich der Neutralsalzwirkung, vgl. J. N. Brönsted und K. Pedersen[5]), ferner Gmelin[6]).

Die Methode nach Rupp und Schirmer kam jedoch für unseren Zweck nicht in Frage, da wir genötigt waren, in verdünnter (Restmethode!), teilweise stark saurer Lösung zu arbeiten und da wir außerdem eine schnellere Durchführung anstrebten. Bei hoher Verdünnung liegt aber das Gleichgewicht ungünstig und seine Einstellung erfordert viel längere Zeit, wodurch die Anwendung der Methode in Frage gestellt schien. Ferner funktioniert in saurer Lösung die Inaktivierung des dreiwertigen Eisens mit Phosphorsäure nicht befriedigend, die austitrierte Lösung bläut nach.

3.

Einige Reihen kinetischer Vorversuche erwiesen die Gangbarkeit eines neuen Weges: bei HCl-Zusatz und erhöhter Temperatur erreichte die Jodausbeute nach wenigen Minuten 100%, und zwar auch in stark verdünnter Lösung[7]). Schließlich legten wir uns auf 60° und 8 Min. fest (Jodverluste traten bei unserer, später beschriebenen Arbeitsweise nicht auf, wovon wir uns durch Versuche überzeugten), verzichteten auf Gleichgewichts- und weitere Geschwindigkeitsmessungen und unter-

[1]) K. Seubert und A. Dorfer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **5**, 339, 411 (1894); K. Seubert und R. Rohrer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **7**, 137, 394 (1894); K. Seubert und K. Gaab, Ztschrft. f. anorg. Chem. **9**, 212 (1895). — [2]) Apoth. Ztg. **24**, 150 (1909); siehe auch W. Schirmer, Arch. der Pharm. **250**, 448 (1912). — [3]) Diese Ztschrft. **60**, 393, 404 (1921). — [4]) Wir variierten außerdem die Schirmersche Methode, indem wir die $FeCl_3$-Konzentration noch weiter erhöhten (bis auf 50%), wobei wir nach kurzer Erwärmung bereits nach wenigen Minuten vollständige Umsetzung erhielten. Bei kleinen Jodgehalten macht sich die erwähnte Störung allerdings noch stärker bemerkbar. — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 307 (1923). — [6]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. System-Nr. 59, Eisen B, S. 835 ff. (1923). — [7]) Sowohl „Neutralsalz"-Zusatz als auch Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht nach rechts; ferner wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur durch die Temperaturerhöhung, sondern auch durch den HCl-Zusatz sehr stark erhöht, wie wir durch Messung festgestellt haben.

suchten die Konzentrationsverhältnisse der Lösungsgenossen HCl, $FeCl_3$ und KJ, die eine praktisch vollständige Umsetzung erlaubten.

Unter Konstanthaltung des J′-Gehaltes ($c_{J'} = 0{,}004$ n $\sim 0{,}066\%$ KJ) variierten wir zunächst die $FeCl_3$- und die HCl-Konzentration systematisch und trugen die Ergebnisse in ein Dreiecks-Schaubild ein. In dem durch Punkte und Schraffen gekennzeichneten Gebiet (Abb. 33) liegen die „brauchbaren" Werte ($100 \pm 1{,}5\%$). Bei höherer Verdünnung (in der Richtung zum H_2O-Zipfel) fallen die Resultate erst langsam, dann stark ab, teils durch Verschiebung des Gleichgewichts, teils durch zu langsame Einstellung. Bei Steigerung der $FeCl_3$- bzw. HCl-Konzentration (in der Richtung zur Dreiecksbasis) steigt der Thiosulfatverbrauch hingegen über den theoretischen Wert. Hierfür sind mehrere Erklärungen möglich. Wir halten das Auftreten von freiem Chlor für die wahrscheinlichste Ursache[1]).

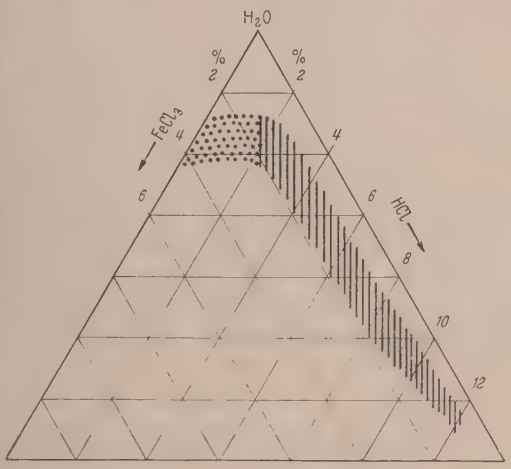


Abb. 33.
Bedingungen für die quantitative Jodidbestimmung (Gebiet des 100%igen Umsatzes für die Reaktion $Fe^{\cdots} + J$, bei konstantem Jodidgehalt). Angaben in Gewichtsprozenten.

Sodann variierten wir den J′-Gehalt. Die Ergebnisse der Untersuchungen (im Dreiecks-Schaubild nicht eingetragen) sind folgende: Die $FeCl_3$-Konzentration soll mindestens zehnmal so groß sein wie die J′-Konzentration, und zwar ziemlich unabhängig von der Acidität. Ein stärkerer Überschuß, bis zum 30-fachen von $c_{J'}$, schadet nichts; lediglich bei sehr kleinen J′-Konzentrationen, etwa von 0,004 n abwärts (entsprechend einer Menge von weniger als 1 *ccm* 0,1 n-KJ-Lösung auf 25 *ccm* Gesamtvolumen), tut man gut, sich an die untere Grenze zu halten.

Die J′-Konzentration im Reaktionsgemisch soll nicht höher sein als etwa 0,012 n ($\sim 0{,}2\%$KJ $\sim$ 3 *ccm* 0,1 n-KJ/25 *ccm*); die Methode ist daher als Mikromethode anzusprechen.

Die Jodbestimmung ist in stark saurer Lösung durchführbar. Das bedeutet, daß J′ von Cl′ in sehr weiten Grenzen getrennt werden kann. Ob auch Br′ vorhanden sein darf — die Frage begegnete uns bei der Analyse

[1]) Vgl. M. Schneider, Ztschrft. f. physik.-chem. Unterricht **39**, 271, 273 (1926).

komplexer Silberbromwasserstoffsäuren —, prüften wir durch Zusatz steigender Mengen von Bromwasserstoffsäure zur salzsauren Lösung. Im allgemeinen liegen die Ergebnisse zu hoch (Brom wird frei!); überschreitet aber c_{HBr} den Wert 0,02 n nicht, dann ist die J′-Br′-Trennung auf diesem einfachen Wege durchaus möglich.

4.

Arbeitsvorschrift. Die Jodidlösung, die tunlichst nicht mehr als 40 *mg* J enthalten soll, wird im Schliffkolben[1]) mit Salzsäure und Eisen^{III}-chloridlösung versetzt. Bei der Bemessung der Zusätze ist auf das in Abschnitt 3 Gesagte zu achten.

Folgende Hinweise mögen die Anwendung erleichtern:

1. Wenn man den $FeCl_3$-Gehalt niedrig hält, kann der HCl-Gehalt in weiten Grenzen schwanken [Abb. 33 (S. 163), geschrafftes Gebiet: 0,6—1,2% $FeCl_3$, 2—12% HCl[2])].

2. Ist man genötigt, in schwach saurer oder neutraler Lösung zu arbeiten, so muß man mit dem $FeCl_3$Gehalt höher gehen (gepunktetes Gebiet).

Das Reaktionsgemisch wird 8—9 Min. auf 60° gehalten (Schliffstopfen durch Klammer oder Paraffin festhalten!), sodann unter Umschütteln in Eis gekühlt, wobei die Flüssigkeit die Joddämpfe aufnimmt. Das überschüssige $Fe^{\cdots}$ macht man mit NaF unschädlich[3]); eine Verdünnung mit Wasser ist hierbei günstig. Es folgt die Titration des Jods mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung; die Zugabe einiger (2—3) Kubikzentimeter CCl_4 erleichtert sie außerordentlich und macht die Verwendung von Stärke überflüssig, die bei Ausscheidung festen Jods ohnehin versagt.

5.

Wir wandten die ausgearbeitete Methode zur Ag-Bestimmung an. Es ist von Vorteil, daß sie als „Mikromethode" für eine Restbestimmung besonders gegeignet ist.

Folgende Arbeitsweise erwies sich als zweckmäßig: Die Silberlösung[4]), deren Ag-Gehalt angenähert bekannt sein muß, wird mit 0,1 nKJ-Lösung versetzt, so daß deren Überschuß etwa 0,5—3 *ccm* beträgt, und wird auf etwa 40 *ccm* verdünnt. Dabei fällt AgJ fein verteilt und schneeweiß aus; durch Kochen wird die Umsetzung vollständig, das AgJ nimmt hierbei die gewohnte gelbe Farbe an. Nach Zusatz von $FeCl_3$- und HCl-Lösung

[1]) „Jodzahl"-Kolben bewährten sich. — [2]) Zahlenbeispiel: Zu etwa 15 *ccm* einer neutralen Jodidlösung, die etwa 0,1 mval Jod-Ion enthält, setzt man 5 *ccm* Salzsäure (25%ig) und 5 *ccm* Eisen^{III}-chlorid-Lösung (0,2 n) zu. — [3]) Die erforderliche Menge an NaF hängt stark von der Fe- und der HCl-Konzentration ab. Sie liegt zwischen 5 und 50 *ccm* einer gesättigten (4%igen) NaF-Lösung. Wir empfehlen, im Blindversuch (ohne J′) zu ermitteln, wieviel zur Entfärbung nötig ist, was im Zuge der Analyse wegen der Jodfärbung nicht erkannt werden kann. — [4]) Wir probten komplexe, Silberchlorid, Silberbromid und Chlorid enthaltende Amminlösungen aus.

wird das überschüssige Jod-Ion bestimmt, wie oben beschrieben. Einige Beleganalysen zeigen die Leistungsfähigkeit der Methode (AgCl wurde hierbei in NH_{3aq} gelöst und, wie soeben beschrieben, behandelt).

AgCl vorgelegt *mg*	AgCl gefunden *mg*	Abweichung *mg*
284,6	283,2	— 1,4
68,2	67,5	— 0,7
58,5	57,9	— 0,6
35,5	35,2	— 0,3
24,8	24,6	— 0,2
13,8	13,5	— 0,3
$5,7_2$	$5,4_4$	— 0,3

Zusammenfassung.

Es wurden die Bedingungen aufgesucht, unter denen die Reaktion

$$Fe''' + J' = Fe'' + {}^1/_2\, J_2$$

eine quantitative und schnelle Jodidbestimmung ermöglicht.

Die Reaktion ist anwendbar zur Trennung des J′ von Cl′ in den meisten Verhältnissen, zur Trennung des J′ von Br′ in beschränktem Umfang; ferner kann sie vorteilhaft, namentlich für Reihenanalysen, als Restmethode zur Bestimmung von Ag dienen.

Freiburg im Breisgau, Chemisches Laboratorium der Universität, Anorganische Abteilung. Oktober 1941.

Eine acidimetrische Chloridbestimmung.

Von

W. Hurka.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz (Vorstand Prof. Dr. H. Lieb).

[Eingegangen am 10. November 1941.]

Die maßanalytische Bestimmung der Chloride wird hauptsächlich nach den Methoden von F. Mohr[1]) oder von J. Volhard[2]) durchgeführt. Beide Verfahren bedürfen einer genau eingestellten Silbernitratlösung, und außerdem die Methode von Volhard einer genau gegen Silbernitrat eingestellten Ammoniumrhodanidlösung. Ich habe eine Methode ausgearbeitet, die zur Titration lediglich eine eingestellte 0,1 n-Salzsäure benötigt. Allerdings ist das Verfahren nur für Chloride anwend-

[1]) Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode, II, S. 13 (1856). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **13**, 171 (1874).

bar, die an Alkali gebunden sind. E. Bohlig[1]) bestimmt Chloride, indem er die zu untersuchende Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt. Das Kaliumcarbonat darf dabei in nicht zu großem Überschuß vorhanden sein. Nun wird filtriert und ein Teil des Filtrates mit Salzsäure titriert. Zu einem anderen Teil wird Silberoxydlösung im Überschuß zugesetzt, dann filtriert und mit Salzsäure titriert. Durch den Zusatz von Silberoxyd werden die Chloride gebunden und eine entsprechende Basenmenge wird frei. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Titration ergibt die dem Chloridgehalt entsprechenden Kubikzentimeter Salzsäure. Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung einer Veröffentlichung, die sich mit der acidimetrischen Bestimmung des Gesamtalkalis im Harn beschäftigt[2]). Darin konnte gezeigt werden, daß sich die Umsetzung zwischen Alkalisulfat und Bariumhydroxyd, die für andere Zwecke schon mit Erfolg angewendet worden ist, auch im Harn gut durchführen läßt.

Prinzip der Methode.

Zu einer Alkalichloridlösung läßt man so lange Silbersulfatlösung zufließen, bis alles Chlorid ausgefällt ist. Das Alkali liegt jetzt in Form von Alkalisulfat vor. Zu dieser Lösung wird nun überschüssige Bariumhydroxydlösung hinzugefügt. Das Bariumhydroxyd reagiert mit Alkalisulfat unter Bildung von Alkalihydroxyd und Bariumsulfat. Anschließend wird das überschüssige Bariumhydroxyd mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak ausgefällt. Die Alkalihydroxyde werden dabei in die entsprechenden Alkalicarbonate übergeführt. Diese werden mit 0,1 n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert. Aus dem Verbrauch der Säure wird der Chloridgehalt berechnet.

Die Entwicklung dieser Methode greift auf eine lange Reihe von Versuchen zurück, die alle darauf hinauslaufen, das überschüssige Silbersulfat zu entfernen. Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Silbersulfat einfach mit Bariumhydroxyd ausgefällt. Das hierbei entstehende Silberoxyd ließ sich nicht gut filtrieren, sondern ging teilweise kolloidal durch das Filter. Bei der nachfolgenden Titration mit Salzsäure wurden immer zu hohe Werte erhalten. Dann versuchte ich, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas bzw. Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser das überschüssige Silbersulfat zu entfernen. Diese Versuche gaben überwiegend zu hohe Werte, da der Schwefelwasserstoff nicht restlos weggekocht werden konnte. In einer neuen Versuchsreihe wurde das überschüssige Silbersulfat mit 0,1 n-Phosphorsäure gefällt und auf diese Weise entfernt. Mit dieser Methode wurden teilweise gute Werte erhalten. Da die Werte aber nicht unter allen Umständen reproduzierbar waren, wurde auch dieses Verfahren verlassen. Jetzt versuchte ich, gerade so viel

[1]) Diese Ztschrft. **9**, 310 (1870). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **271**, 214 (1941).

Silbersulfat zuzusetzen, wie zur Ausfällung der Chloride nötig war. Als Indikator verwendete ich dabei Ammoniumchromat. Die Resultate waren nun teilweise gut, doch zeigte sich, daß das entstehende Silberchromat manchmal störte. Sichere Resultate erzielte ich erst mit dem folgenden Vorgehen: Die verdünnte, alkalichloridhaltige Lösung wird in der Kälte unter ständigem Umschütteln mit einer gesättigten Silbersulfatlösung zur Reaktion gebracht. Mit dem Zutropfen des Silbersulfats wird dann aufgehört, wenn die ersten Anzeichen einer Ausflockung von Silberchlorid bemerkbar sind.

Ausführung der Methode.

Reagenzien: 1. Gesättigte Bariumhydroxydlösung, etwa 0,2 normal. Man bereitet das Reagens, indem man 30—40 *g* Bariumhydroxyd p. a. (mit 8 Molekülen Krystallwasser) in 1 *l* Wasser löst. Die Lösung wird 24 Stdn. stehen gelassen und dann der Bodensatz abfiltriert. Ein neu ausfallender Niederschlag wird nicht mehr berücksichtigt. 2. Gesättigte Silbersulfatlösung: Zu 20—30 *g* Silbersulfat gibt man 1000 *ccm* heißes, destilliertes Wasser, schüttelt gut durch und läßt erkalten. Die kalte Lösung ist gebrauchsfähig und etwa 0,05 normal. 3. Eingestellte 0,1 n-Salzsäure und Methylorange-Lösung.

Zu einer verdünnten Alkalichloridlösung (0,1—0,01 n) läßt man aus einer Bürette die gesättigte Silbersulfatlösung in dünnem Strahl zufließen. Die Lösung muß dabei stets in kreisender Bewegung gehalten werden. Gegen den Endpunkt der Reaktion wird das Silbersulfat nur mehr tropfenweise zugesetzt. Bereits bei einem geringfügigen Überschuß an Silbersulfat ballt sich das Silberchlorid zusammen. Das erkennt man am besten daran, daß sich an der Wand des Reaktionsgefäßes kleine Bröckchen absetzen. In diesem Zeitpunkt hört man mit der Zugabe von Silbersulfat auf. Die Lösung wird jetzt unter Einsenken eines abgesprengten Trichters in die Öffnung des Erlenmeyerkolbens zum Sieden gebracht. Damit der Dampf aus dem Kolben ohne Behinderung entweichen kann, legt man zwischen Trichter und Kolbenrand drei Glashäkchen. In die siedende Lösung läßt man durch die Trichteröffnung 20 *ccm* der gesättigten Bariumhydroxydlösung aus einer Pipette einfließen. Die Bariumhydroxydlösung soll dabei den Trichter nicht benetzen. Das Reaktionsgemisch läßt man jetzt etwa 5 Min. sieden und gibt dann 4 *ccm* einer etwa 2 n-Ammoniumcarbonatlösung durch den Trichter zu der Lösung und fügt noch einen Tropfen konz. Ammoniak zu. Die Lösung wird so lange gekocht, bis die entweichenden Dämpfe feuchtes rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Ist dies der Fall, so stellt man den Kolben zum Abkühlen in eine Schale mit kaltem Wasser. Nach dem Erkalten spült man den Trichter, die Glashäkchen und die Kolbenwand mit Wasser gut ab, wirbelt den Niederschlag kräftig auf und filtriert durch ein Blaubandfilter. Nachdem der Niederschlag vollkommen aufs Filter gebracht worden ist, wäscht man noch dreimal mit Wasser nach

und titriert dann mit 0,1 n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Bei der Titration ist folgendes zu beachten. Man titriert bis zum ersten Abweichen von der Farbe, die etwa die gleiche Menge ausgekochtes Wasser besitzt, die mit der gleichen Tropfenanzahl Indikatorlösung versetzt worden ist. Jetzt wird die Lösung etwa 2 Min. im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen titriert. Während des Kochens tritt manchmal eine leichte Trübung auf; diese kann vernachlässigt werden. Bei Chloridmengen, die einem Verbrauch von mehr als 20 *ccm* entsprechen, werden infolge von Einschließung und Reaktionsbehinderung zu niedrige Werte erhalten.

Berechnung.

1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 3,5457 *mg* Chlorid, 2,2997 *mg* Natrium oder 3,9096 *mg* Kalium.

Beleganalysen.

Einwage Kaliumchlorid *mg*	Chlorid berechnet *mg*	Chlorid gefunden *mg*	Verbrauch 0,1 n-Salzsäure *ccm*	Differenz %
37,270	17,730	17,790	5,02	+ 0,4
37,270	17,730	18,010	5,08	+ 1,58
54,500	25,920	26,090	7,36	+ 0,68
74,550	35,460	35,460	10,00	0,00
74,550	35,460	35,460	10,00	0,00
74,550	35,460	35,460	10,00	0,00
74,550	35,460	35,460	10,00	0,00
74,550	35,460	35,740	10,08	+ 0,80
111,830	53,190	53,250	15,02	+ 0,14
149,110	70,910	70,310	19,83	— 0,85

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, die eine Bestimmung des an Alkali gebundenen Chlorids mit Hilfe einer acidimetrischen Titration ermöglicht. Das Verfahren gibt bis zu einem Verbrauch von 20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gute Werte.

Oxydimetrische Methoden zur Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Polythionat.

Von

Rudolf Lang und **Hermann Kurtenacker.**

[Eingegangen am 8. November 1941.]

Thiosulfat und Sulfit werden fast ausschließlich jodometrisch bestimmt. Ein befriedigender Ersatz der Jodometrie durch Oxydationsmethoden mit jodfreien Reagenzien ist bisher nicht gelungen. Die sonst in der Maßanalyse üblichen Oxydationsmittel, wie Permanganat oder Dichromat in saurer Lösung, eignen sich nicht, weil sie Thiosulfat und Sulfit nicht zu einheitlichen Produkten, sondern zu Stoffgemischen oxydieren. Die chlorometrischen und bromometrischen Verfahren haben den Nachteil, daß die verwendeten Maßflüssigkeiten wenig titerbeständig sind.

Wir fanden nun, daß man Thiosulfat auf Grund der Umsetzung mit EisenIII-salz, Thiosulfat, Sulfit und auch Polythionat auf Grund der Umsetzung mit Vanadinsäure genau bestimmen kann. Die Verfahren haben sich in verschiedenen Fällen an Stelle der jodometrischen Arbeitsweise bewährt. Sie werden vielleicht auch nach Behebung des gegenwärtigen Jodmangels ein gewisses Interesse behalten.

EisenIII-salze erzeugen in neutraler Thiosulfatlösung eine tief violette Färbung, die von einem komplexen EisenIII-thiosulfat herrührt. Beim Stehen des Lösungsgemisches verschwindet die Farbe allmählich, und die Lösung enthält dann Tetrathionat und EisenII-salz:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''.$$

Kupfersalze wirken in hohem Maße katalytisch beschleunigend auf den Ablauf der Reaktion.

Die Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und Thiosulfat wurde in früherer Zeit wiederholt zur maßanalytischen Eisenbestimmung empfohlen. Man ließ die Thiosulfatlösung zur EisenIII-salz-Lösung zufließen, bis ein neuer Zusatz keine Violettfärbung mehr hervorrief, oder arbeitete mit Indikatoren, wie Kaliumrhodanid oder Salicylsäure. Alle diese Verfahren erwiesen sich aber bei der Nachprüfung als ungenau und fanden keine praktische Anwendung[1]). K. Jellinek und Mitarbeiter[2]) suchten mit Hilfe der EisenIII-salz-Thiosulfatreaktion eine neue Gruppe

[1]) Eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Verfahren findet man in H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 763 (1913). — [2]) K. Jellinek und L. Winogradoff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **129**, 15 (1923); **138**, 78 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**, 119 (1925); K. Jellinek und J. Czerwinski, Ztschrft. f. anorg. Chem. **149**, 359 (1925); vgl. diese Ztschr. **69**, 300 (1926).

von Maßanalysen, die Ferrimetrie, als Ersatz der jodometrischen Maßanalyse zu begründen. Sie lassen die Thiosulfatlösung zur schwach sauren Eisenchloridlösung bei 50—70° zufließen, bis die rotviolette Färbung nur mehr schwach auftritt, dann wird in der Siedehitze bis zur Entfärbung von als Indikator zugesetztem Methylenblau zu Ende titriert. Auch diese Arbeitsweise liefert aber nach I. M. Kolthoff und O. Tomiček[1]) ungenaue Resultate. Eine von Kolthoff und Tomiček ausgearbeitete Modifikation des Verfahrens, bei welcher Meconsäure als Indikator auf das Verschwinden des Ferrieisens verwendet wird, eignet sich nach den Angaben der Autoren selbst nicht zum praktischen Gebrauch.

Unsere Versuche zeigten nun, daß man zu einem sehr brauchbaren Verfahren der Thiosulfatbestimmung kommt, wenn man die Thiosulfatlösung mit einem Überschuß an EisenIII-salzlösung in Gegenwart von Kupfersalz versetzt und das entstandene EisenII-salz mit CerIV-sulfatlösung (nicht mit Permanganat) titriert. Das Eisensalz dient in diesem Falle nur dazu, eine quantitative und eindeutige Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat zu gewährleisten. Der Verbrauch an CerIV-sulfatlösung bildet ein direktes Maß für das vorhandene Thiosulfat. Das Verfahren liefert immer genaue Resultate, wenn nur wenig mehr als die theoretische Eisenmenge und etwas Kupfersalz vorhanden sind. Hingegen können die Eisen- und Kupfermengen praktisch unbegrenzt erhöht werden, ohne daß dies die Resultate ungünstig beeinflußt. Auch die Art des Eisen- oder Kupfersalzes (Chlorid oder Sulfat) spielt keine Rolle, ebenso ist es belanglos, ob die Eisenlösung bei ihrer Herstellung mit Mineralsäure angesäuert worden ist oder nicht.

Sulfat, Dithionat und die Polythionate beeinträchtigen die Thiosulfatbestimmung nach dem Eisen-Cer-Verfahren nicht. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit, wenn man dieses durch Zugabe von Formaldehyd gegen den Angriff der Oxydationsmittel schützt.

Man könnte daran denken, den Umweg über das Eisensalz auszuschalten und Thiosulfat unmittelbar mit CerIV-salz zu titrieren, denn A. Benrath und K. Ruland[2]) glaubten festgestellt zu haben, daß Thiosulfat durch CerIV-sulfat ebenso wie durch EisenIII-salz zu Tetrathionat oxydiert wird. N. H. Furman und J. H. Wallace[3]) bemerken aber bereits (ohne Zahlen anzuführen), daß man bei der Titration von Thiosulfat mit CerIV-sulfat mehr Maßflüssigkeit verbraucht, als der, Oxydation zu Tetrathionat entspricht. Wir überzeugten uns davon daß der Verbrauch an 0,1 n-CerIV-sulfatlösung den zur Tetrathionat

[1]) Pharm. Weekbl. **61**, 1205 (1924); vgl. auch E. Rupp, W. Wegner und P. Maibs, Ztschrft. f. anorg. Chem. **144**, 313, 318 (1925). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **114**, 267 (1920). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1283 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 367 (1933).

bildung erforderlichen Betrag um ungefähr 20% übersteigt. Die Resultate stimmen selbst bei gleichartiger Ausführung der Versuche schlecht überein; eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß es an einem geeigneten Indikator für die genaue Feststellung des Endpunktes der Titration fehlt.

Das Verfahren von Furman und Wallace, bei dem Thiosulfat in Anwesenheit von einigen zehntel Grammen Kaliumjodid mit CerIV-sulfat auf den Jodstärke-Endpunkt titriert wird, kann nicht als direkte Titration mit Cersalz betrachtet werden, denn hier reagiert Thiosulfat nicht mit CerIV-salz, sondern mit dem immer wieder entstehenden Jod. Im Endeffekt liegt beim Eisen- und Jodidverfahren eine Ablenkung der Oxydation des Thiosulfates zur quantitativen Tetrathionatbildung vor und der Vorteil des Eisenverfahrens besteht darin, daß dies ohne Zuhilfenahme von Jodverbindungen erreicht wird.

Im Zusammenhang mit den mitgeteilten Versuchen zur Thiosulfatbestimmung untersuchten wir auch das Verhalten von Sulfit gegen EisenIII-salz und CerIV-sulfat, um zu prüfen, ob es nicht möglich ist, auf diesem Wege ähnlich wie mit Jod zu einer Methode der Summenbestimmung von Thiosulfat und Sulfit zu kommen.

Nach den Untersuchungen von Julius Meyer[1]) und J. Pinnow[2]) wird Sulfit durch EisenIII-salz zu einem Gemenge von Sulfat und Dithionat oxydiert. Zur Feststellung des Mengenverhältnisses der Oxydationsprodukte ließen wir Sulfitlösung in überschüssige stark saure EisenIII-sulfatlösung einfließen, warteten das Verschwinden der zunächst auftretenden braunroten Farbe ab, titrierten dann das entstandene EisenII-salz mit Permanganat und bestimmten schließlich das Dithionat nach dem vor kurzem beschriebenen Vanadinsäureverfahren[3]). Es zeigte sich, daß unter den angegebenen Umständen etwa 47% des Sulfitschwefels in Sulfat und ungefähr 39—42% in Dithionat übergehen. Der Rest, nämlich etwa 11—13% des Sulfitschwefels, hatte sich der Umsetzung mit dem EisenIII-salz durch Verflüchtigung als SO_2 entzogen.

Für die analytische Verwertbarkeit der Sulfit-EisenIII-salz-Reaktion handelte es sich darum, ob es möglich ist, die SO_2-Verluste zu verhindern und außerdem die Reaktion so zu lenken, daß die Dithionatbildung unterbleibt. Nachdem Änderungen der Acidität, Erwärmen und dgl. nicht zu genauen Resultaten führten, suchten wir das angestrebte Ziel durch katalytische Beeinflussung der Reaktion zu erreichen. Pinnow hatte nämlich festgestellt, daß die EisenIII-salz-Sulfit-Reaktion durch Zugabe von Chinon, Hydrochinon und deren Sulfosäuren deutlich in der

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 77 (1920); vgl. diese Ztschrft. **71**, 299 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 547 (1923). — [3]) R. Lang und H. Kurtenacker, diese Ztschrft. **123**, 81 (1942).

Richtung der Sulfatbildung abgelenkt wird. Organische Substanzen sind für den hier in Betracht kommenden Zweck wegen der folgenden Titration mit Permanganat oder CerIV-salz wenig geeignet. Daher stellten wir Versuche mit anorganischen Stoffen wie Kupfersalz, Quecksilberchlorid, Mangansalz, Osmiumsäure, Jodat, Jodid, Bromid usw. an. Die Stoffe erwiesen sich aber in bezug auf erhöhte Sulfatbildung als wirkungslos, weshalb wir weitere Versuche in dieser Richtung aufgaben.

Auch CerIV-sulfat erwies sich als ungeeignet zur Sulfitbestimmung. Nach A. Benrath und K. Ruland[1]) entstehen beim Titrieren von Bisulfit-Lösung mit CerIV-sulfat-Lösung ungefähr äquivalente Mengen Sulfat und Dithionat als Reaktionsprodukte. Unsere Versuche zeigten, daß der Oxydationsgrad des Sulfites von den Versuchsbedingungen abhängt. Titriert man stark verdünnte Sulfitlösung mit CerIV-sulfat-Lösung bis zur bleibenden Blaufärbung von Kaliumjodid-Stärkelösung, die gegen Ende der Titration zugesetzt wurde, so wird der größte Teil des Sulfites zu Dithionat oxydiert. Bei Anwendung von überschüssiger CerIV-lösung erhöht sich der Sulfatanteil unter den Reaktionsprodukten, doch bleiben die Resultate selbst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade in stark saurer Lösung um etwa 15% hinter jenen zurück, die sich bei vollständiger Oxydation zu Sulfat ergeben sollten. Durch Zusatz großer Mengen Kaliumjodid kann man wohl erreichen, daß Sulfit bei der Titration mit CerIV-sulfat fast vollständig zu Sulfat oxydiert wird, doch sind die Resultate auch in diesem Falle ungenau.

Die Versuche zur Bestimmung von Thiosulfat, Polythionat und Sulfit mit Vanadinsäure hatten folgende Ergebnisse:

Versetzt man Thiosulfatlösung mit einem Überschuß an Vanadinsäurelösung bei Zimmertemperatur, so werden ungefähr 98—99% des Thiosulfates zu Tetrathionat oxydiert; nur ein Betrag von 1—1,8% geht in Sulfat über. Die Reaktion ist trotzdem zur Thiosulfatbestimmung unbrauchbar, denn für die Oxydation zu Sulfat wird achtmal so viel Vanadat benötigt als für die Oxydation zu Tetrathionat. Wenn man also der Rechnung die Oxydation zu Tetrathionat zugrunde legt, ergeben sich sehr große Analysenfehler.

Dagegen läßt sich auf die Oxydation mit Vanadat ein sehr gutes Bestimmungsverfahren gründen, wenn man die bei Dithionat[2]) angegebene Arbeitsweise einhält, jedoch etwas länger erhitzt als dort vorgeschrieben. Man fügt also die Thiosulfatlösung zu einem Überschuß an Vanadinsäurelösung, säuert nach einigen Minuten mit Schwefelsäure stark an, hält 30 Min. lang im schwachen Sieden und titriert dann das entstandene VanadinIV-salz mit Permanganat. Das Verfahren gibt genaue Werte. Thiosulfat wird in diesem Falle quantitativ zu Sulfat oxydiert.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **114**, 267 (1920). — [2]) R. Lang und H. Kurtenacker, diese Ztschrft. **123**, 81 (1942).

Die Polythionate lassen sich unter den gleichen Bedingungen bestimmen; bei Tetra- und Pentathionat hält man ebenso wie bei der Thiosulfatbestimmung etwa 30 Min. lang im Sieden, für Trithionat genügt eine Kochdauer von etwa 20 Min., um genaue Resultate zu erzielen. Das Verfahren kann an Stelle der bisher üblichen Oxydationsverfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes einer Lösung an Polythionat verwendet werden. Mit Ausnahme eines alten, von J. Fordos und Gélis[1]) angegebenen chlorometrischen Verfahrens (mit Natriumhypochlorit als Maßflüssigkeit) beruhen diese Oxydationsverfahren durchweg auf jodometrischer Titration[2]).

Läßt man Sulfitlösung in unverdünnte überschüssige 0,2 n-Vanadinsäurelösung einfließen, so erfolgt schon in der Kälte nahezu quantitative Oxydation zu Sulfat. Erhitzt man nach kurzem Stehen zum Sieden, so ergeben sich bei der Titration des entstandenen VanadinIV-salzes mit Permanganat genaue Sulfitwerte.

Bei Anwendung verdünnter Vanadinsäurelösung entstehen neben Sulfat größere Mengen Dithionat als Oxydationsprodukt. Um auch Dithionat zu oxydieren, säuert man die Lösung nach vollzogener Umsetzung mit Schwefelsäure stark an, hält 20 Min. lang im gelinden Sieden und titriert erst dann mit Permanganat. Diese Arbeitsweise gibt noch zuverlässigere Werte als das erste Verfahren.

Versuche.

Bestimmung von Thiosulfat.

Zu den Versuchen diente neutrale 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, deren Wirkungswert in der üblichen Art gegen reinstes Kaliumdichromat auf jodometrischem Wege festgestellt wurde.

Bestimmung von Thiosulfat nach dem EisenIII-CerIV-Verfahren.

Für die Titration des Ferroeisens suchten wir zunächst Permanganat zu verwenden. Wegen der anwesenden Chloride und um einen Angriff auf das aus Thiosulfat entstandene Tetrathionat zu verhindern, arbeiteten wir in großer Verdünnung unter Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäure. Die Resultate waren aber trotz dieser Vorsichtsmaßregeln immer etwas zu hoch, z. B. wurden für 19,37 bzw. 9,69 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 19.58 bzw. 9,97 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung verbraucht. Außerdem verschwindet die violette Farbe der austitrierten Lösung nach kurzem Stehen wieder, sodaß keine Sicherheit darüber besteht, wann man die Titration als beendet ansehen soll.

Für die weiteren Versuche diente 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung als

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **22**, 60 (1848); Journ. f. prakt. Chem. **43**, 449 (1848). – [2]) Vgl. A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S. 143. Die chemische Analyse 38. Stuttgart (1938).

Maßflüssigkeit, für die die angegebenen Schwierigkeiten nicht bestehen. Tetrathionat wird nicht angegriffen, außerdem sind keine besonderen Vorkehrungen für die Titration chloridhaltiger Lösungen notwendig. Als Indikator bewährte sich bei den Titrationen Ferroin am besten. Diphenylamin hat den Nachteil, daß man unter Zusatz von Phosphorsäure arbeiten und außerdem eine Indikatorkorrektur an den Resultaten anbringen muß. Bei Erioglaucin ist der Farbenumschlag in der gelb gefärbten EisenIII-chlorid-Lösung schlecht zu erkennen. Der Titer der CerIV-sulfat-Lösung wurde nach N. H. Furman und J. H. Wallace[1]) jodometrisch auf Thiosulfat eingestellt.

Die Thiosulfatbestimmung nach dem Eisen-Cer-Verfahren gestaltet sich einfach. Man läßt die zu untersuchende Lösung in EisenIII-salz-Lösung einfließen, der man vorher Kupfersalz zugefügt hat. Nach 5—10 Min. wird, wenn die Lösung nicht von vornherein genügend freie Säure enthält, mit 5—10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) angesäuert, mit einigen Tropfen Ferroinlösung versetzt und mit CerIV-sulfat-Lösung bis zum Farbenumschlag von Rotbraun in ein helles Bläulichgrün titriert.

Das Titrationsvolumen betrug in den meisten Fällen 50—100 *ccm*. Als Eisensalz wurde mit gleichem Erfolg $FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ verwendet, und zwar als 0,1 n- oder 0,2 n-Lösung. Die Lösungen waren zum Teil ohne Säurezusatz hergestellt, doch gaben auch Lösungen, die bis zu 100 *ccm* Schwefelsäure (1:1) im Liter enthielten, richtige Resultate. Es genügt, wenig mehr als die theoretische Menge Eisensalz anzuwenden, die Ergebnisse werden aber auch durch einen großen Eisenüberschuß nicht beeinflußt. Wir variierten die Eisenmenge für 9,7 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zwischen 10 *ccm* 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung und 50 *ccm* 0,2 n-$Fe_2(SO_4)_3$-Lösung und erhielten immer richtige Resultate. Die Menge Kupfersalz änderten wir zwischen 1 *ccm* 0,1 n- und 8 *ccm* n-$CuCl_2$- oder $CuSO_4$-Lösung, ohne daß sich ein Einfluß auf die Resultate hätte erkennen lassen. Wenn stark saure Eisensalzlösungen angewendet werden, so ist es zweckmäßig, etwa 4—5 *ccm* n-Kupfersalzlösung zuzusetzen, um einen möglichst raschen Ablauf der Thiosulfat-EisenIII-Reaktion zu gewährleisten und dadurch eine Säurezersetzung des Thiosulfates hintanzuhalten.

1 *ccm* 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung oder 0,01121 *g* S_2O_3''.

In Tabelle I sind die Ergebnisse von einigen der durchgeführten Versuche zusammengestellt. Im Mittel weichen die Resultate vom Sollwert um etwa 0,2% ab, die maximalen Fehler betragen + 0,5% und — 0,1%.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**. 1283 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 367 (1933).

Tabelle I.
Thiosulfatbestimmung mit Eisen^{III}- und Cer^{IV}-salz.

Nr.	Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	0,1 n-$CuCl_2$-Lösung *ccm*	0,1 n-$FeCl_3$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Ce^{IV}-Lösung *ccm*	Fehler in 0,1 n-Lösung *ccm*	Anmerkung
1	9,69	1	10	9,73	+ 0,04	$FeCl_3$-Lösung mit 10 *ccm* konz. HCl/*l*
2	9,69	1	12	9,68	— 0,01	„
3	9,69	1	15	9,70	+ 0,01	„
4	9,69	1	50	9,68	— 0,01	„
5	19,37	1	25	19,37	0	„
6	28,98	1	35	29,04	+ 0,04	„
7	38,76	1	45	38,75	— 0,01	„
8	19,37	1	50	19,40	+ 0,03	„
9	9,69	1	50	9,74	+ 0,05	$FeCl_3$-Lösung säurefrei
10	9,69	40	50	9,69	0	„
		n-$CuSO_4$-Lösung *ccm*	0,2 n-$Fe_2(SO_4)_3$ Lösung *ccm*			
11	19,37	5	50	19,42	+ 0,05	Eisen-Lösung mit 100 *ccm* 10 n-H_2SO_4/*l*
12	9,69	5	50	9,71	+ 0,02	„
13	28,98	8	50	28,97	— 0,01	„

Thiosulfatbestimmung nach dem Eisen^{III}-Cer^{IV}-Verfahren neben anderen Schwefelverbindungen.

Wie die obigen Versuche zeigen, beeinträchtigt Sulfat-Ion die Thiosulfatbestimmung nicht, in vielen Fällen enthielten ja die untersuchten Lösungen große Mengen Sulfat bzw. Schwefelsäure. Tetrathionat, das stets als Reaktionsprodukt vorhanden ist, stört ebenfalls nicht. Daraus kann man schließen, daß auch die übrigen Polythionate die Resultate nicht schädlich beeinflussen.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die Bestimmung des Thiosulfates auch in dithionathaltigen Lösungen genaue Resultate liefert. Gearbeitet wurde mit 50 *ccm* stark saurer 0,2 n-$Fe_2(SO_4)_3$-Lösung und 5 *ccm* n-$CuSO_4$-Lösung in 100 *ccm* Flüssigkeit.

Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	0,1 n-$Na_2S_2O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Ce^{IV}-Lösung *ccm*
10,43	10	10,44
10,43	20	10,42
10,43	30	10,44
10,43	40	10,45

Die Thiosulfatbestimmung neben Sulfit erfolgt nach Überführung des Sulfits in Formaldehydbisulfit. Daher wurde zunächst geprüft, ob Formaldehydbisulfit unter den bei der Thiosulfatbestimmung in Betracht kommenden Bedingungen von CerIV-sulfat-Lösung angegriffen wird. Es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist, denn Lösungsgemische von 10 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung mit 5—10 *ccm* Formaldehyd (35%ig) ergaben nach Zufügen von 50 *ccm* 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung und 1 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung, darauffolgendem Ansäuern und Versetzen mit einigen Tropfen Ferroinlösung bei Zugabe von 1—2 Tropfen 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung den Farbenumschlag. Bei direkter Titration mit CerIV-sulfat-Lösung war also eine Fälschung der Thiosulfatwerte durch anwesendes Formaldehydbisulfit nicht zu befürchten. (Durch einen Überschuß an CerIV-sulfat-Lösung werden nach besonderen Versuchen beträchtliche Mengen Formaldehydbisulfit oxydiert. Überschußtitration kann hier also nicht angewendet werden; sie ist aber auch nicht notwendig.)

Die ersten Thiosulfatbestimmungen in sulfithaltigen Lösungen, die man zur Bindung des Sulfits mit Formaldehyd versetzt hatte, ergaben viel zu niedrige Resultate; z. B. wurden für 9,69 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösungen nur 6,43 oder 6,54 *ccm* 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung verbraucht, für 19,37 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 14,45 *ccm* 0,1 n-CerIV-Lösung. Die Versuche wurden wie die oben angeführten bewerkstelligt, d. h. mit 5—10 *ccm* Formaldehyd, 1 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung und 50 *ccm* 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung. Schuld an den Fehlergebnissen konnte nur der in den Lösungen im Überschuß vorhandene Formaldehyd sein, der mit Thiosulfat in mineralsaurer Lösung bei längerer Einwirkung Komplexe liefert, die gegen Oxydationsmittel beständig sind. In neutraler oder alkalischer Lösung bilden sich derartige Komplexe nicht[1]). Um die Störungen zu vermeiden, mußte man trachten, Thiosulfat durch EisenIII-salz so rasch zu oxydieren, daß keine Zeit zur Umsetzung mit Formaldehyd bleibt. Dies gelingt durch Erhöhung der Kupferkonzentration der Lösung, wie die folgenden Zahlen zeigen: Für 9,69 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung wurden, wie oben angegeben, in Anwesenheit von 1 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung etwa 6,5 *ccm* 0,1 n-CerIV-Lösung verbraucht, in Anwesenheit von 10 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung stieg der Verbrauch auf etwa 8,5 *ccm* und in Anwesenheit von 40 *ccm* 0,1 n- oder 4 *ccm* n-$CuCl_2$-Lösung auf den richtigen Wert von 9,71 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung. Bei weiterer Erhöhung des Kupferzusatzes auf 8 *ccm* n-Lösung blieb der Verbrauch an Maßflüssigkeit unverändert.

Die Thiosulfatbestimmung in Anwesenheit von Sulfit wird also wie folgt ausgeführt: Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 5 *ccm* Formaldehyd (etwa 35%ig), läßt einige Minuten stehen und fügt dann

[1]) A. Kurtenacker, diese Ztschrft. **64**, 56 (1924).

4—5 *ccm* n-$CuCl_2$-Lösung (34 *g* $CuCl_2 . 2 H_2O$ in 200 *ccm*) und 50 *ccm* 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung zu. Hierauf wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und nach Zusatz von einigen Tropfen Ferroinlösung mit 0,1 n-CerIV-sulfatlösung bis zum Farbenumschlag titriert.

Folgende Zahlen zeigen, daß man auf diesem Wege richtige Werte erhält:

Angewendet		Verbraucht
0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	0,1 n-$KHSO_3$-Lösung *ccm*	0,1 n-CeIV-Lösung *ccm*
9,69	10	9,71
9,59	20	9,60
19,27	30	19,27
28,98	10	29,00
9,69	15	9,70

Direkte Titration von Thiosulfat mit CerIV-sulfat-Lösung.

Gemessene Mengen Thiosulfatlösung wurden mit Wasser auf 250 *ccm* verdünnt. Dann ließ man CerIV-sulfat-Lösung zufließen, bis die Flüssigkeit gelbe Farbe angenommen hatte. Für 19,32, 28,72, 38,16 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung wurden 23,3, 34,1, 44,9 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht. Diese Mengen sind um 20,7, 18,6, 17,6% höher als der Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat entspricht. Das Titrationsende ist nur sehr ungenau festzustellen, weil die einmal erreichte gelbe Farbe nach kurzem Stehen wieder verschwindet. Während des Stehens trübten sich die austitrierten Lösungen durch ausgeschiedenen Schwefel, ein Zeichen, daß noch unverändertes Thiosulfat zugegen war.

Einige Titrationen wurden auch mit Ferroin als Indikator ausgeführt. Der Farbenübergang von Rot in Farblos ist scharf, die Rotfärbung kehrt aber nach kurzer Zeit wieder zurück. Bis zur ersten Entfärbung wurden für 33,39, 19,07, 38,24 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung 41,4, 24,4, 46,4 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht, das sind 23,9, 27,8, 21,3% mehr als der Oxydation zu Tetrathionat entspricht.

Läßt man Thiosulfatlösung in vorgelegte CerIV-Lösung bis zur Entfärbung einfließen, so findet noch weitergehende Oxydation des Thiosulfates statt. Für 23,26, 35,05 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung wurden 16,8, 24,9 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht. Die Oxydation ist hier also um 38,7 bzw. 40,8% über Tetrathionat hinausgegangen. Mit Ferroin als Indikator wurden für 34,93 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung 24,31 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht (+ 43,7%).

Die Versuche zeigen, daß es unmöglich ist, Thiosulfat durch direkte Titration mit CerIV-salz zu bestimmen.

Bestimmung von Thiosulfat mit Vanadinsäure.

Die zu den Versuchen verwendete, ungefähr 0,2 n-Vanadinsäurelösung wurde hergestellt, indem man 25 *g* Ammoniumvanadat in Schwefelsäure (1:1) unter Rühren eintrug und nach klarer Lösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnte[1]).

Zunächst ließen wir die Thiosulfatlösung in überschüssige Vanadinsäurelösung bei Raumtemperatur einfließen und titrierten den Überschuß nach 10 Min. mit EisenII-sulfat und Diphenylamin als Indikator zurück. In allen Fällen wurde beträchtlich mehr Vanadinsäure verbraucht, als der Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat entsprach. Demnach wird ein Teil des Thiosulfates bis zu Sulfat oxydiert, wozu achtmal so viel Vanadat benötigt wird wie zur Oxydation zu Tetrathionat. Hat man daher a *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung zur Oxydation verbraucht und sind von den angewendeten b *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung x *ccm* zu Tetrathionat, y *ccm* zu Sulfat oxydiert worden, so gilt:

$$x = \frac{8\,b - a}{7} \qquad y = \frac{a - b}{7}.$$

In den folgenden Versuchsergebnissen (Tabelle II) sind die Anteile x und y in Prozenten berechnet.

Tabelle II.

Oxydation von Thiosulfat mit Vanadinsäure.

Nr.	Angewendet: 0,1 n-Vanadat-Lösung *ccm*	Angewendet: 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Zurücktitriert mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung *ccm*	Daher verbraucht 0,1 n-Vanadat-Lösung *ccm*	Thiosulfat oxydiert zu: Tetrathionat %	Thiosulfat oxydiert zu: Sulfat %
1	35,16	5,68	28,77	6,39	98,2	1,8
2	35,16	11,38	22,74	12,42	98,7	1,3
3	35,16	17,07	16,59	18,57	98,8	1,2
4	35,16	22,76	10,75	24,41	98,95	1,05
5	35,16	1,91	32,22	2,94	92,15	7,85
6	35,16	1,89	32,66	2,50	95,2	4,8
7	35,16	1,89	27,30	7,86	55,0	45,0

Man sieht, daß in den Versuchen 1—4 nur 1—2% des angewendeten Thiosulfates zu Sulfat oxydiert worden sind. In den Versuchen 5 und 6, die mit kleinen Thiosulfatmengen, also mit großem Vanadatüberschuß ausgeführt wurden, stieg der Anteil des in Sulfat übergegangenen Thiosulfates auf 5—8%.

In Versuch 7 erhitzten wir die mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnte Vanadatlösung zum Sieden und fügten dann die Thiosulfatlösung zu.

[1]) Vgl. R. Lang und H. Kurtenacker, diese Ztschrft. **123**, 81 (1942).

In diesem Falle ist nahezu die Hälfte des Thiosulfates zu Sulfat oxydiert worden.

Die folgenden Versuche sind unter den Verhältnissen der Dithionatbestimmung mit Vanadinsäure ausgeführt. Wir ließen also die Thiosulfatlösung in 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung einfließen und fügten nach einigen Minuten 40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure zu. Die Vanadinsäurelösung war von vornherein mit so viel Wasser verdünnt, daß sich nach Zufügen der Thiosulfatlösung und der Säure ein Volumen von 100 *ccm* ergab. Hierauf wurde erhitzt, 30 Min. im Sieden erhalten und schließlich das entstandene VanadinIV-salz mit Permanganat titriert.

1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 1 *ccm* 0.0125 n-Thiosulfatlösung oder 0,0014015 *g* S_2O_3''.

Nachstehend die Zahlenergebnisse:

Angewendet 0,0125 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler *ccm*	Angewendet 0,0125 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler *ccm*
9,36	9,34	— 0,02	18,63	18,60	— 0,03
9,36	9,36	0	18,73	18,78	+ 0,05
18,63	18,59	— 0,04	23,45	23,46	+ 0,01
27,95	28,00	+ 0,05	9,36	9,38	+ 0,02
4,68	4,65	— 0,03	18,63	18,63	0
14,05	14,01	— 0,04	18,73	18,75	+ 0,02
18,73	18,76	+ 0,03	28,08	28,04	— 0,04
28,08	28,10	+ 0,02			

Das Verfahren gestattet demnach, Thiosulfat mit einer mittleren Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,2% zu bestimmen.

Bestimmung der Polythionate.

Die Versuche wurden mit ungefähr 0,1 n-Lösungen der Kaliumpolythionate ausgeführt, die also im Liter 1/80 Mol Trithionat (= 3,38 *g* $K_2S_3O_6$). 1/140 Mol Tetrathionat (= 2,15 *g* $K_2S_4O_6$). bzw. 1/200 Mol Pentathionat (= 1,81 *g* $K_2S_5O_6 . 1.5\,H_2O$) enthielten. Die Lösungen wurden stets unmittelbar vor Gebrauch bereitet. Der genaue Wirkungswert der Lösungen wurde durch Oxydation mit überschüssigem Bromat und Rücktitration des Überschusses auf jodometrischem Wege festgestellt[1]).

Bestimmung mit Vanadinsäure.

Die mit Wasser auf etwa 40 *ccm* verdünnte Polythionatlösung wurde mit 20 *ccm* etwa 0,2 n-Vanadinsäurelösung (s. S. 178) und 40 *ccm* 10 n-

[1]) A. Kurtenacker und K. Bittner, Ztschrft. f. anorg. Chem. **142**, 119 (1925); vgl. diese Ztschrft. **68**, 178 (1926).

Schwefelsäure versetzt, erhitzt und 20—30 Min. lang im schwachen Sieden erhalten. Dann wurde das entstandene vierwertige Vanadin mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert.

Die Umsetzung zwischen Trithionat und Vanadinsäure verläuft sehr rasch. Die Lösung erreicht schon nach etwa 5 Min. langem Kochen ihre grüne Endfarbe. Tetrathionat reagiert langsamer als Trithionat, Pentathionat langsamer als Tetrathionat. Um sicher zu gehen, hielten wir bei Trithionat eine Kochdauer von 20 Min., bei den schwefelreichen Polythionaten eine solche von 30 Min. ein. Schwefel schied sich während der Oxydation in keinem Falle, auch nicht vorübergehend, aus.

Es folgen die Versuchsergebnisse:

Trithionat			Tetrathionat		
Angewendet 0,1 n-$K_2S_3O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler 0,1 n-Lösung *ccm*	Angewendet 0,1 n-$K_2S_4O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler 0,1 n-Lösung *ccm*
8,15	8,10	— 0,05	9,29	9,26	— 0,03
15,99	16,03	+ 0,04	18,33	18,37	+ 0,04
3,99	3,97	— 0,02	27,80	27,81	+ 0,01
24,03	24,08	+ 0,05	13,27	13,24	— 0,03
12,01	12,00	— 0,01	18,33	18,32	— 0,01
9,59	9,59	0	27,89	27,94	+ 0,05
15,98	16,02	+ 0,04			

Pentathionat		
Angewendet 0,1 n-$K_2S_5O_6$-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Fehler 0,1 n-Lösung *ccm*
1,18	1,18	0
2,37	2,36	— 0,01
4,73	4,72	— 0,01
7,09	7,14	+ 0,05
11,81	11,77	— 0,04

Die Resultate stimmen also sehr befriedigend mit den Sollwerten überein.

Bestimmung von Sulfit.

Wegen der Luftempfindlichkeit der sekundären Sulfitlösungen benutzten wir zu den Versuchen ungefähr 0,1 n-Lösungen von primärem Sulfit, die durch Auflösen von etwa 5,5 *g* Kaliummetabisulfit (= 1/40 Mol $K_2S_2O_5$) im Liter Wasser hergestellt wurden. Der genaue Wirkungswert

der Lösungen wurde vor und nach jeder Versuchsreihe jodometrisch festgestellt.

Versuche mit EisenIII-salz-Lösung.

Gearbeitet wurde meist so, daß man die Sulfitlösung in überschüssige $FeCl_3$-Lösung einfließen ließ, das Verschwinden der zunächst auftretenden rotbraunen Färbung abwartete und nach weiteren 10 Min. das entstandene EisenII-salz mit CerIV-sulfat-Lösung titrierte. Der Verbrauch an Maßflüssigkeit war immer niedriger als der vollständigen Oxydation des Sulfites zu Sulfat entsprach, außerdem traten auch unter gleichartigen Versuchsbedingungen beträchtliche Schwankungen im Verbrauch auf. Fügte man z. B. etwa 18 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung zu 50 *ccm* 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung und so viel Wasser, daß das Titrationsvolumen 100 *ccm* betrug, so lagen die Resultate um 1—10%, in der Mehrzahl der Versuche um etwa 5—7% zu niedrig. Säuerte man die Eisenlösung mit Salzsäure an, so stiegen die Verluste bei Zugabe von etwa 7,5 *ccm* konz. Salzsäure bis auf etwa 25% an. Erwärmen der Eisenlösung, Arbeiten unter Luftausschluß und dgl. bewirkten keine wesentliche Änderung der Ergebnisse. Ebenso erwies sich der Zusatz verschiedener Salze (vgl. S. 171/172) als wirkungslos. Nur bei Zugabe von etwa 10 *ccm* 0,1 n-$CuCl_2$-Lösung wurde eine geringe Beschleunigung der EisenIII-Sulfit-Reaktion (rascheres Verschwinden der braunroten Färbung) beobachtet. Der Verbrauch an CerIV-salz-Lösung erfuhr aber auch dann keine merkbare Änderung, als man den Kupferzusatz auf etwa 10 *ccm* n-Lösung erhöhte.

In den beiden folgenden Versuchen wurden die Reaktionsprodukte bestimmt, die bei Einwirkung von EisenIII-salz auf Sulfitlösung entstehen. Wegen der folgenden Titration mit Permanganat verwendeten wir hier nicht $FeCl_3$-Lösung, sondern 0,2 n-$Fe_2(SO_4)_3$-Lösung, die 100 *ccm* 10 n-Schwefelsäure im Liter enthielt. In 50 *ccm* dieser Lösung ließen wir die Sulfitlösung einfließen, warteten das Verschwinden der Braunfärbung ab, wobei gegen Ende etwas erwärmt wurde, und titrierten dann mit Permanganat. Bei Zusatz der Sulfit- zur Eisenlösung war starker SO_2-Geruch zu bemerken. Die austitrierte Lösung wurde zur Bestimmung des Dithionates mit 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung versetzt, 20 Min. lang schwach gekocht und dann wieder mit Permanganat titriert.

Hat man a *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung angewendet und für die erste Titration b *ccm*, für die zweite Titration c *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung verbraucht, so sind (b—c) *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung in Sulfat, 2c *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung in Dithionat übergegangen und (a—b—c) *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung haben sich der Reaktion durch Verflüchtigung als SO_2 entzogen.

Nachstehend die Zahlenergebnisse der beiden Versuche: Angewendet wurden 23,08 bzw. 23,11 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung, bei der ersten Titration wurden 15,37 bzw. 15,69 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung verbraucht, bei der

zweiten Titration 4,52 bzw. 4,88 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung. In Prozenten ausgedrückt sind daher von dem angewendeten Sulfit 47,0 bzw. 46,8% in Sulfat, 39,2 bzw. 42,2% in Dithionat und 13,8 bzw. 11,0% in SO_2 übergegangen.

Versuche mit CerIV-sulfat-Lösung.

Zunächst titrierten wir stark verdünnte Sulfitlösung direkt mit 0,1 n-CerIV-sulfat-Lösung. Um das Titrationsende zu erkennen, fügten wir der Lösung gegen Schluß der Umsetzung eine kleine Menge (0,01 *g*) Kaliumjodid und etwas Stärkelösung zu und ließen die Cersulfatlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen. Der ungefähre Verbrauch an Maßflüssigkeit ergab sich aus Vorversuchen, in denen die Sulfitlösung von vornherein mit dem Kaliumjodid-Stärke-Indikator versetzt wurde. Der Verbrauch an Cersalzlösung ist hier immer etwas höher als bei der zuerst genannten Arbeitsweise. Das gleiche gilt für den Fall, daß man mit Cerlösung ohne Indikator bis zur sichtbaren Gelbfärbung titriert.

Nachstehend einige Zahlenergebnisse: In einem Gesamtvolumen von etwa 250 *ccm* wurden für 9,91, 7,76, 30,56 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung 5,51, 4,49, 19,64 *ccm* 0,1 n-CerIV-sulfatlösung verbraucht. In stärkerer Verdünnung ist der Verbrauch an Maßflüssigkeit noch kleiner, z. B. wurden in einem Volumen von 1000 *ccm* für 20,32 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung nur etwa 10 *ccm* 0,1 n-CerIV-Lösung benötigt. Dies würde nahezu quantitativen Übergang des Sulfites in Dithionat bedeuten.

In zwei Versuchen bestimmten wir die entstandene Menge Dithionat nach dem Vanadatverfahren. Dazu wurde die Sulfitlösung mit der wie angegeben bestimmten Menge CerIV-sulfat-Lösung versetzt. Zu dieser Lösung kamen dann 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung und 40 *ccm* 10 n-Schwefelsäure; das Ganze wurde 20 Min. lang im schwachen Sieden erhalten, worauf man mit Permanganat titrierte.

In den beiden Versuchen wurden 7,76 bzw. 30,56 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung mit 4,49 bzw. 19,64 *ccm* 0,1 n-CerIV-Lösung versetzt, zur Endtitration wurden 3,41 bzw. 10,97 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung verbraucht. Daher sind von den angewendeten Kubikzentimetern 0,1 n-Sulfitlösung 1,08 bzw. 8,67 *ccm* in Sulfat, 6,82 bzw. 21,94 *ccm* in Dithionat übergegangen. Verluste an Sulfitschwefel durch Verflüchtigung als SO_2, durch Luftoxydation oder dgl. sind nicht eingetreten. (Wegen der Berechnung vgl. S. 181.)

In Prozenten ausgedrückt sind von dem angewendeten Sulfit 13,7 bzw. 28,4% zu Sulfat, 86,3 bzw. 71,8% zu Dithionat oxydiert worden.

Bei direkter Titration mit CerIV-sulfat-Lösung wird also der überwiegende Teil des Sulfites in Dithionat übergeführt.

Die in Tabelle III zusammengestellten Versuche zeigen, daß mit überschüssiger CerIV-sulfatlösung eine weitergehende Oxydation zu

Sulfat stattfindet. Die Versuche 1—4 wurden ausgeführt, indem man eine gemessene überschüssige Menge CerIV-sulfat-Lösung vorlegte, mit der Sulfitlösung versetzte und nach etwa 10 Min. den CerIV-Überschuß mit 0,1 n-EisenII-Lösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator zurücktitrierte. In den Versuchen 3 und 4 wurde die Cerlösung vor dem Sulfitzusatz auf etwa 160 bzw. 220 *ccm* verdünnt. Man erkennt, daß der Verbrauch an CerIV-Lösung in allen vier Versuchen größer ist als bei direkter Titration; immerhin bleiben die Werte um etwa 27—30% hinter jenen zurück, die sich bei vollständiger Oxydation des Sulfites zu Sulfat ergeben sollten.

Tabelle III.

Oxydation von Sulfit mit überschüssiger CerIV-sulfat-Lösung.

Nr.	Angewendet		Rücktitriert mit 0,1n-$FeSO_4$-Lösung	Daher verbraucht 0,1n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung	Differenz
	0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung	0,1 n-Sulfit-Lösung			
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	%
1	26,02	21,92	9,94	16,08	— 26,7
2	25,86	10,96	17,83	8,03	— 26,8
3	23,97	9,93	16,80	7,17	— 27,8
4	19,98	9,93	13,00	6,98	— 29,7
5	19,98	10,03	11,26	8,72	— 13,0
6	19,98	15,00	7,07	12,91	— 13,9
7	20,05	9,86	11,69	8,36	— 15,2
8	19,96	10,14	11,78	8,18	— 19,3

In den Versuchen 5—8 wurde das Cersalz-Sulfit-Gemisch nach dem Stehen bei Raumtemperatur mit Schwefelsäure stark angesäuert, etwa 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt und dann erst mit EisenII-lösung zurücktitriert. Die Werte sind hier höher als vorher, weil ein Teil des zunächst entstandenen Dithionates während des Erhitzens zersetzt und durch Cersalz weiter oxydiert wird. Beim Erhitzen über freier Flamme unter den S. 182 angegebenen Bedingungen könnte Dithionat vollständig zersetzt werden. Der theoretische Cerverbrauch würde aber auch in diesem Falle nicht erreicht werden[1]).

In den folgenden Versuchen versetzten wir die mit Wasser auf etwa 250 *ccm* verdünnte Sulfitlösung mit Stärkelösung und steigenden Mengen Kaliumjodid und titrierten mit CerIV-sulfat-Lösung bis zur Blaufärbung.

[1]) Vgl. R. Lang und H. Kurtenacker, diese Ztschrft. **123**, 81 (1942).

Angewendet 0,1 n-Lösung von HSO_3' *ccm*	Zugesetzt KJ *g*	Verbraucht 0,1 n-CerIV-Lösung *ccm*	Fehler %
20,55	0,1	14,50	— 29,5
9,93	0,1	7,39	— 25,6
11,32	0,1	8,94	— 21,0
20,37	1	18,80	— 7,7
20,43	2	19,58	— 4,2
20,34	6	19,70	— 3,1

Bei Anwendung von 0,1 *g* KJ liegt also der Verbrauch an CerIV-sulfatlösung um 21—30% niedriger, als der vollständigen Oxydation des Sulfites zu Sulfat entspricht. Mit steigendem KJ-Zusatz nimmt auch der Verbrauch an Maßflüssigkeit zu, aber selbst in Anwesenheit von 6 *g* KJ wird der theoretische Wert noch nicht ganz erreicht. Die Wirkung des steigenden KJ-Zusatzes besteht darin, daß ein immer größerer Anteil des Sulfites nicht mehr durch CerIV-salz, sondern durch das intermediär gebildete Jod oxydiert wird. Dieses bildet sich erstens durch Einwirkung von CerIV-sulfat auf Jodid, zweitens aber dadurch, daß das in der Lösung vorhandene CerIII-salz die Luftoxydation des Jod-Ions katalysiert. Die katalytische Aktivierung des Luftsauerstoffs macht sich um so stärker bemerkbar, je höher die Jodidkonzentration der Lösung ist, und sie hat zur Folge, daß auch bei sehr hohem Jodidzusatz der theoretische Verbrauch an Maßflüssigkeit nicht erreicht wird.

Bei der S. 174 erwähnten Titerstellung von CerIV-sulfatlösung nach Furman und Wallace wird vorgelegte Thiosulfatlösung ebenfalls in Anwesenheit von Kaliumjodid mit CerIV-sulfatlösung titriert. Der Jodidzusatz beträgt hier aber nur einige zehntel Gramme KJ auf 250 *ccm* Flüssigkeit. In dieser kleinen Jodidkonzentration macht sich die katalytische Aktivierung des Luftsauerstoffs nicht störend bemerkbar, der Verbrauch an Maßflüssigkeit entspricht genau dem theoretischen Wert.

Bestimmung von Sulfit mit Vanadinsäure.

Die folgenden Versuche sind ausgeführt, indem man die Sulfitlösung zu 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung (vgl. S. 178) zufügte, 10 Min. stehen ließ, mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von 10 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, auf 100 *ccm* verdünnte, zum Sieden erhitzte und das entstandene Vanadylsalz mit 0,1 n-Permanganatlösung titrierte:

Angewendet 0,1 n-Lösung von HSO_3' *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
8,01	7,99
8,13	8,18
8,11	8,18
12,11	12,06
7,96	7,87
12,37	12,33

Die nebeneinander stehenden Zahlen der beiden Reihen stimmen sehr befriedigend überein. Sulfit wird also unter diesen Umständen praktisch vollständig zu Sulfat oxydiert. Die Resultate sind unabhängig davon, ob nach Ablauf der Vanadatreaktion Säure zugefügt wird oder nicht.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn man die Vanadinsäurelösung vor dem Sulfitzusatz auch nur wenig mit Wasser verdünnt. Dann ergeben sich bedeutend zu niedrige, untereinander schlecht übereinstimmende Resultate, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Mit a ist die Anzahl Kubikzentimeter Wasser bezeichnet, die man zu 20 *ccm* (im letzten Versuch 30 *ccm*) 0,2 n-Vanadinsäurelösung von vornherein zufügte:

Wasser a *ccm*	Angewendet 0,1 n-Lösung von HSO_3' *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
60	7,96	7,14
20	7,91	7,16
30	19,48	18,45
30	11,71	11,08
20	22,97	22,47
55	15,62	14,92

In diesen Fällen müssen also ziemlich bedeutende Mengen Dithionat entstanden sein. Um dies sicherzustellen, wurden die austitrierten Lösungen der vier letzten Versuche mit 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure versetzt, 20 Min. lang gelinde gekocht und dann wieder mit Permanganat titriert. Tatsächlich ergab sich in allen Fällen ein neuer Permanganatverbrauch, der, zu dem ersten hinzugezählt, gerade die zunächst erhaltenen Minderwerte ausglich. Der gesamte Permanganatverbrauch betrug nämlich in den vier Versuchen:

19,46 11,62 22,92 15,63 *ccm* 0,1 n-Lösung.

Die Zahlen stimmen sehr gut mit den angewendeten Kubikzentimetern Sulfitlösung überein.

In der verdünnten Vanadatlösung entstehen also beträchtliche Mengen Dithionat, zu deren Zersetzung und weiterer Oxydation zu Sulfat längeres Kochen der stark angesäuerten Lösung notwendig ist. Danach darf man wohl annehmen, daß auch in der oben verwendeten unverdünnten Vanadatlösung neben Sulfat etwas Dithionat gebildet wird. Seine Menge ist aber so klein, daß das kurze Aufkochen vor der Permanganattitration zur Überführung in Sulfat genügt.

Für die Sulfitbestimmung mit Vanadat ergeben sich nach den durchgeführten Versuchen zwei Möglichkeiten, nämlich erstens Oxydation mit unverdünnter 0,2 n-Vanadinsäurelösung und Titration des entstandenen

Vanadylsalzes mit Permanganat in der Hitze, zweitens Umsetzung mit verdünnter Vanadinsäurelösung, hierauf starkes Ansäuern, längeres Kochen und dann erst Titration mit Permanganat. Die erste Arbeitsweise ist einfacher, aber weniger zuverlässig, weil schon kleine Mengen Wasser die Resultate fälschen können. Deshalb ist in der folgenden Arbeitsvorschrift nur die zweite Arbeitsweise berücksichtigt.

Arbeitsvorschrift. Man läßt die zu untersuchende Sulfitlösung, die nicht mehr als etwa 0,12 *g* SO_3'' (= 30 *ccm* 0,1 n-Lösung) enthalten soll, in 20 *ccm* 0,2 n-Vanadinsäurelösung (Herstellung S. 178) einfließen, fügt nach etwa 10 Min. 30 *ccm* 10 n-Schwefelsäure zu, erhitzt und hält 20 Min. lang in schwachem Sieden. Hierauf wird das gebildete VanadinIV-salz heiß mit Permanganat bis zum Farbenumschlag von Gelb in Violettbraun titriert. Es ist darauf zu achten, daß das gesamte Flüssigkeitsvolumen nach Zusatz der Schwefelsäure 100 *ccm* nicht übersteigt (vgl. S. 173).

1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung oder 0,004003 *g* SO_3''.

Nachstehend die Ergebnisse einiger Sulfitbestimmungen, die zeigen, daß das Verfahren genaue Werte liefert:

Angewendet 0,1 n-Lösung von HSO_3' *ccm*	Verbraucht 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*
3,87	3,88
7,96	7,99
15,37	15,31
19,48	19,46
7,72	7,70
19,48	19,48
23,03	23,00

Bestimmung von Sulfit neben Dithionat.

Man läßt die Sulfit-Dithionatlösung in überschüssige 0,2 n-Vanadinsäurelösung einfließen und titriert den unverbrauchten Vanadinsäurerest nach etwa 10 Min. mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator zurück (Titration des VanadinIV-salzes mit Permanganat ist hier nicht anwendbar, weil Erhitzen vermieden werden muß).

Die Untersuchung eines Gemisches von 18,53 *ccm* 0,1 n-Sulfitlösung und 5 *ccm* 0,1 n-Dithionatlösung nach diesem Verfahren hatte folgende Ergebnisse: Vorgelegt wurden 20 *ccm* ungefähr 0,2 n-Vanadinsäurelösung, die 43,51 *ccm* 0,1 n-Lösung entsprachen; zurücktitriert wurden 25,11 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung. Der Verbrauch an Vanadatlösung beträgt daher 18,40 *ccm* statt der theoretisch erforderlichen 18,53 *ccm*.

Wegen der Empfindlichkeit der Sulfitwerte gegen verhältnismäßig kleine Verdünnungen der Vanadatlösung wird man das Verfahren nur anwenden, wenn keine großen Anforderungen an Genauigkeit gestellt werden.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Über die Bestimmung von Borsäure neben Essigsäure.

Von

S. Kühnel Hagen.

Mitteilung aus dem Metallwerklaboratorium
der A.-G. Nordiske Kabel- og Traadfabriker, Kopenhagen.

[Eingegangen am 22. August 1941.]

Allgemeines. In der Technik kommt bisweilen die Aufgabe vor, Borsäure neben Essigsäure zu bestimmen. Man kann dann in der Weise vorgehen, wie es Gh. Ghimicescu[1]) neuerdings angegeben hat. Man engt die alkalische Flüssigkeit zur Trockne ein, zerstört die Acetate durch Glühen, trennt die Borsäure durch Destillation als Methylborat ab und titriert mit Bariumhydroxyd unter Zugabe von Glycerin. Die Titration ist sehr genau und im Prinzip dieselbe, die man bei der Titerstellung von Normalsäuren mit Borax verwendet. Dabei verfährt man bekanntlich so, daß man den Wasserstoff-Ionen-Exponenten auf etwa 5,3 (Umschlag von Methylrot) einstellt. Dadurch werden alle anwesenden starken Säuren austitriert. Von diesem Anfangspunkt ab wird mit Natronlauge nach Zusatz von Phenolphthalein und unter Zugabe von Mannit — oder Glycerin — austitriert. Nach W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[2]) gibt man Mannit in kleinen Anteilen (etwa 1 *g* oder weniger) zu. Ein Übertitrieren wird auf diese Weise fast unmöglich, weil nur allmählich die Wasserstoff-Ionen in Freiheit gesetzt werden durch Bildung der mäßig starken Mannitborsäure auf Kosten der sehr schwachen Borsäure. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die rote Farbe des Phenolphthaleins nach Zusatz von einem weiteren Anteil Mannit bestehen bleibt. Jedoch tritt hierbei die Gefahr auf, daß man mit dem festen Mannit etwas Luftkohlensäure in die Probelösung hineinbringt, welche die Titration ein wenig beeinflussen kann.

In dieser Arbeit wird der Versuch gemacht, die oben erwähnte zeitraubende Zerstörung der Essigsäure und die darauf folgende Destillation zu umgehen und durch direktes Titrieren die Borsäure in Essigsäure-Borsäure-Gemischen zu bestimmen.

---

[1]) Mikrochemie **23**, 217 (1937); vgl. diese Ztschrft. **118**, 376 (1939/40). — [2]) Applied Inorganic Analysis, New York (1929).

Über den Anfangspunkt der Titrierung.

Als Anfangspunkt der Titration von Borsäure in Anwesenheit von Essigsäure kann man natürlich nicht den Umschlag von Methylrot benutzen. Unter Verwendung der Stärkezahl von Essigsäure:

$$\frac{(H^{\cdot})\ (Ac')}{(HAc)} = 1{,}8 \cdot 10 \div 5$$

findet man beim p_H-Wert 5,3 (Umschlag von Methylrot), daß etwa 20% der Essigsäure noch nicht austitriert sind. Diese Tatsache bedeutet erstens, daß neben der Borsäure eine ziemlich große Menge von Essigsäure mittitriert wird, weshalb das Ergebnis mit einer großen und unsicheren Korrektur versehen werden muß, zweitens ist die Pufferwirkung von Acetat/Essigsäure bei dem angegebenen Verhältnis eine recht bedeutende, wodurch eine unsichere Einstellung des Anfangspunktes bedingt ist.

Der Indikator Bromthymolblau schlägt in dem Intervall 6,0—7,6 um. Wenn man für den p_H-Wert 6,7, bei dem die Indikatorfarbe grün mit gelbem Stich ist, dieselbe Rechnung wie oben ausführt, so findet man, daß nun nur noch 1,1% der Essigsäure nicht austitriert wird. Bei einem solchen Verhältnis von Essigsäure und Acetat ist die Pufferwirkung allerdings merklich, aber — besonders bei kleinen Konzentrationen — nicht so groß, daß sie das Einstellen des Anfangspunkts bedeutend erschwert. Auch die Korrektur, die man dem gefundenen Borsäuregehalt hinzuzufügen hat, ist hier klein, wenigstens wenn das Verhältnis

$$(CH_3COOH)/(H_3BO_3)$$

nicht zu ungünstig liegt (etwa kleiner als 2 ist).

Bei Verwendung der Stärkezahl der Borsäure

$$\frac{(H^{\cdot})\ (H_2BO_3')}{(H_3BO_3)} = 6 \cdot 10 \div 10$$

findet man, daß beim p_H-Wert 6,7 schon $3^0/_{00}$ der Borsäure mittitriert worden sind. Diese kleine Korrektur muß man also dem gefundenen Borsäuregehalt hinzufügen.

Das Titrationsgefäß

ist schon früher[1]) beschrieben worden und hat sich bei vielen Titrationen gut bewährt, besonders wenn man — wie bei diesen Versuchen — bei Abwesenheit von Kohlensäure arbeiten muß. Außerdem erlaubt es eine sehr genaue Titration, weil durch Verwendung von eingetauchten Capillarbürettenspitzen die Tropfenfehler gänzlich vermieden werden. Die Einrichtung geht aus Abb. 34 (S. 189) hervor. Das Volumen beträgt bei diesen Versuchen 100 *ccm*. Während der Durchlüftung und Titration wird eine Glocke aufgelegt, die mit einem Loch versehen ist, durch das die Büretten-

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 164 (1931).

spitze durchgeführt werden kann. Die Gefäße werden aus Duran-Kjeldahlkolben mit kurzem Hals hergestellt. Das seitlich eingeschmolzene Gaszuleitungsrohr endet 2—3 *mm* über dem Boden des Gefäßes, wo es auf eine lichte Weite von etwa ½—1 *mm* ausgezogen ist.

Übersicht über das Verfahren.

Die zu untersuchende Lösung wird zunächst von störenden Beimengungen befreit. Außer Essigsäure und Borsäure dürfen keine anderen schwachen Säuren, z. B. CO_2, NH_4^+[1]), SiO_2, organische Säuren usw. anwesend sein. Die Einführung von SiO_2 in die Analysenprobe während der Vorbehandlung vermeidet man dadurch, daß man immer frisch hergestellte Fällungsreagenzien verwendet und für Wärmebehandlungen immer alkalibeständige Gefäße benutzt. Ammoniak wird durch Kochen der alkalisch gemachten Analysenlösung vollständig entfernt. Über die Entfernung von Kohlendioxyd, das immer in der Lösung vorliegt, wird unten Näheres berichtet. Kationen, die entweder als Niederschläge bei $p_H < 10$ ausfallen oder durch Hydrolyse die Titrationsergebnisse beeinflussen können, müssen entfernt werden. Man verwendet dazu z. B. Elektrolyse, Carbonatfällung[2]) oder Fällung mit 8-Oxychinolin[3]). Die in dieser Weise vorbereitete Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen im Meßkolben verdünnt.

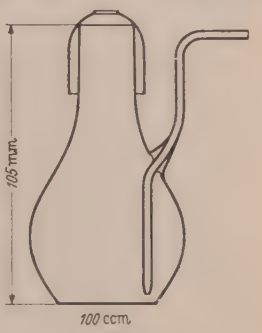


Abb. 34.

Wie unten näher beschrieben wird, nimmt man eine Probe für die Gesamtsäurebestimmung heraus; sie wird nach Entfernung des Kohlendioxyds mit 0,1 n-Natronlauge vom ungefähren p_H-Wert 3 und dann unter Zugabe von Mannit bis zum Phenolphthaleinumschlag titriert.

Ferner wird in einer anderen Probe der Borsäuregehalt durch Titration mit Lauge etwa vom p_H-Wert 6,7 bis zum Phenolphthaleinumschlag unter Zugabe von Mannit bestimmt und der Befund mit Korrekturen für die gefundene Essigsäure und für die bei dem p_H-Wert 6,7 schon austitrierte Borsäure versehen.

Die Entfernung der Kohlensäure kann nicht durch Auskochen geschehen, weil Borsäure sich dadurch gleichzeitig verflüchtigt. Selbst sehr kurz dauerndes Kochen schwach saurer Lösungen führt Verluste an Bosäure herbei. 10,01 *ccm* Borsäurelösung wurden auf 60 *ccm* verdünnt,

---

[1]) Im Sinne der Säure-Base-Definition von J. N. Brønsted, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 2049 (1928); Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 229 (1930); Ztschrft. physik. Chem. A **169**, 52 (1934). — [2]) W. F. Chotzialowa, vgl. diese Ztschrft. **118**, 277 (1939/40). — [3]) W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, a. a. O.

gegen Methylrot neutralisiert, zum Sieden erhitzt und 3 Min. gekocht. Die auf gewöhnliche Weise ausgeführte Titration ergab folgenden Verbrauch an 0,1264 n-Natronlauge (Sollwert: 25,58 *ccm*).

25,22 — 25,37 — 25,22 — 25,14 — 25,38 — 25,33.

Die Verluste schwankten also zwischen 1,8% und 0,8% der Borsäure.

Die Entfernung des Kohlendioxyds wurde deshalb immer durch Durchleiten von CO_2-freiem Stickstoff vorgenommen, nachdem die Probe in das Titrationsgefäß einpipettiert und auf einen p_H-Wert, der bei der Gesamtsäurebestimmung etwa 3 und bei der Borsäurebestimmung etwa 6 betrug, eingestellt war. Nach einer Durchlüftungsdauer von 20—30 Min. war die Kohlensäure hinreichend entfernt. Verluste an Borsäure konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen wurden kleine Verluste an Essigsäure festgestellt, die jedoch keinen Einfluß auf die Borsäurebestimmung hatten.

Reagenzien.

Die Natronlauge muß CO_2-frei sein; sie wird in bekannter Weise hergestellt: Man bereitet sich zunächst eine gesättigte Natriumhydroxydlösung [50 *g* NaOH (reinst) werden in 50 *g* Wasser gelöst]. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens hat sich das Carbonat abgesetzt. In der Büretten-standflasche werden 2,25 *l* destilliertes Wasser 24 Stdn. mit CO_2-freiem Stickstoff durchlüftet, hierauf werden etwa 14 *ccm* der gesättigten NaOH-Lösung einpipettiert. Sodann mischt man die Lösung durch weiteres Durchleiten von Stickstoff sorgfältig. Die Lösung wird durch Natronkalkröhren vor der Aufnahme von CO_2 geschützt.

Die Titerstellung der Lauge wurde in gewöhnlicher Weise vorgenommen.

1, 2, 4-Dinitrophenollösung: 0,1% in 60%igem Alkohol.

Bromthymolblaulösung: Nach W. M. Clark und H. A. Lubs[1]), hergestellt durch Lösen von 0,1 *g* Indikator in 16,0 *ccm* 0,01 n-Natronlauge und Verdünnen mit Wasser auf 250 *ccm*.

Phenolphthaleinlösung: 0,1 *g* Indikator in 100 *ccm* 60%igem Alkohol gelöst.

Vergleichslösung (für die Borsäurebestimmung): 60 *ccm* 0,1 m-Phosphatpuffer vom p_H-Wert 6,64 werden mit 5 Tropfen Bromthymolblaulösung (siehe oben) versetzt und in einem 100 *ccm* fassenden Duran-Kjeldahlkolben mit kurzem Hals verstopft aufbewahrt.

Mannit.

Stickstoff: Der Stickstoff wird aus einer Stahlflasche genommen und durch ein 50 *cm* langes und etwa 25 *mm* weites Rohr mit Natronkalk

[1]) Journ. Wash. Acad. Sci. **5**, 610 (1915); **6**, 481 (1916); vgl. auch diese Ztschrft. **63**, 294 (1923).

geleitet. Die Verbindungen werden durch kurze Vakuumschläuche hergestellt. Die zu verbindenden Enden der Glasröhren müssen sich berühren (CO_2 diffundiert durch Gummi!).

Salzsäure: Konzentrierte und 2 n-Salzsäure in Tropfflaschen.

Natriumcarbonat: Festes Natriumcarbonat und 2 n-Na_2CO_3-Lösung.

Versuchsergebnisse.

Die folgenden Versuche haben den Zweck zu prüfen:

1. ob die Möglichkeit besteht, die Borsäuretitration mit einer stabilen und besonders von dem Salzgehalt unabhängigen Korrektur für die anwesende Essigsäure zu berichtigen;

2. ob die Titration der Borsäure von einem ungefähren p_H-Wert 6,7 ab bis zum Phenolphthaleinumschlag genügend scharf auszuführen ist. Wie schon vorher angedeutet, ist der Anfangspunkt der Titration so gewählt, daß man hier eine verhältnismäßig kleine Pufferwirkung der beiden korrespondierenden Säure-Base-Paare[1]) CH_3COOH/CH_3COO' und H_3BO_3/H_2BO_3' zu erwarten hat.

1. Ermittelung der relativen Essigsäurekorrektur.

Titerstellung der verwendeten Natronlauge.

a) Gegen Borax:

0,2501 *g* Borax	~ 22,23 *ccm*	Natronlauge	~ 0,1180	normal
0,2508 „ „	~ 22,28 „	„	~ 0,1181	„
0,2502 „ „	~ 22,25 „	„	~ 0,1180	„
0,2503 „ „	~ 22,26 „	„	~ 0,1179	„

b) Gegen 0,09982 n-Salzsäure aus destillierter Salzsäure hergestellt (Indikator: Bromthymolblau):

25,09 *ccm* Salzsäure	~ 21,27 *ccm*	Natronlauge	~ 0,1177	normal
24,93 „ „	~ 21,11 „	„	~ 0,1179	„
25,08 „ „	~ 21,22 „	„	~ 0,1180	„
25,13 „ „	~ 21,28 „	„	~ 0,1179	„

Normalität der Natronlauge: 0,1180.

Versuchslösungen:

Essigsäure I: 120 *ccm* Eisessig. auf 1 *l* mit Wasser verdünnt.

Essigsäure II: 125,13 *ccm* der Essigsäure I, auf 499,9 *ccm* mit Wasser verdünnt.

Bestimmung der Essigsäure II: Gewöhnliche Titration bis Phenolphthaleinumschlag von 5.015 *ccm*, Verbrauch: 22,18 — 22,18 — 22,19 — 22,18: 22,18 *ccm* Natronlauge.

Normalität der Essigsäure II: 0,5219 und daraus berechnet:

Normalität der Essigsäure I: 2,085.

[1]) Siehe Anm. 1 S. 189.

Versuchsreihe I (Essigsäure I).

10,01 *ccm* Essigsäure I werden in das Titrationsgefäß einpipettiert, mit 35 *ccm* Wasser verdünnt, mit 5 Tropfen Bromthymolblaulösung versetzt und mit 2 n-Na_2CO_3-Lösung bis zur gelbgrünen Farbe neutralisiert. Es wird mit Stickstoff durchlüftet. Mitunter wird 2 n-Salzsäure tropfenweise zugefügt, so daß die gelbe bis gelbgrüne Farbe beibehalten wird. Nach 25 Min. wird mit ausgekochtem Wasser das Volumen auf das der Vergleichslösung gebracht (60 *ccm*) und genaue Farbenübereinstimmung durch Zugabe von 0,1 n-Natronlauge angestrebt. Nach Zugabe von 8 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit der Natronlauge bis zum Auftreten einer blau-violetten Farbe titriert. Der letzte Umschlag ist auf 0,01 *ccm* scharf. Die dadurch ermittelte Größe ist der Betrag an Essigsäure, der bei der Bestimmung der Borsäure mittitriert wird, wenn man bei dieser Bestimmung von Farbgleichheit mit der gewählten Vergleichslösung ausgeht. Ihr auf den Essigsäuregehalt bezogener relativer Wert hängt also nur von der Wahl der Vergleichslösung, d. h. von dem Anfangs-p_H-Wert (und möglicherweise von der Ionenstärke der Lösung) ab.

Um den Einfluß der Ionenstärke μ näher zu untersuchen, wurden die Versuche mit verschiedenem Salzgehalt ausgeführt. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle I hervor. Die bei den Versuchen verwendete gesamte Essigsäuremenge (10,01 *ccm*) entspricht einem Verbrauch von 177,0 *ccm* 0,1180 n-Natronlauge.

Tabelle I.

Nr.	Gehalt an NaCl μ	Natronlauge *ccm*	Nr.	Gehalt an NaCl μ	Natronlauge *ccm*	Nr.	Gehalt an NaCl μ	Natronlauge *ccm*
1		1,95	9		2,05	15		2,13
2		2,00	10		2,00	16		1,97
3		2,02	11		1,91	17		1,80
4	0 *g* NaCl	1,96	12	1,75 *g* NaCl	1,95	18	3,50 *g* NaCl	1,98
5		2,06	13		2,01	19		1,93
6	$\mu \sim 0{,}33$	2,06	14	$\mu \sim 0{,}8$	1,90	20	$\mu \sim 1{,}3$	1,96
7		2,17						
8		1,80						
	Mittel	2,00		Mittel	1,97		Mittel	1,96

Die Ergebnisse sind also weitgehend von der Ionenstärke unabhängig. Die Einwirkung des Salzzusatzes auf den Indikator wirkt dem Einfluß des Salzzusatzes auf die Essigsäuredissoziation entgegen.

Versuchsreihe II (Essigsäure II, $\mu = 0{,}6$).

Die Versuche wurden mit einem Viertel dieser Essigsäuremenge wiederholt, und zwar mit 10,01 *ccm* der Essigsäure II. Zu allen 8 Proben

wurden 1,75 *g* NaCl zugefügt entsprechend einer Ionenstärke $\mu = 0{,}6$. Die Gesamtmenge an Essigsäure entspricht 44,27 *ccm* 0,1180 n-Natronlauge.

Die Befunde sind aus Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II.

Nr.	Gehalt an NaCl μ	Natronlauge *ccm*
1		0,50
2		0,48
3	1,75 *g* NaCl	0,49
4		0,52
5	$\mu \sim 0{,}6$	0,48
6	"	0,49
7		0,53
8		0,50
	Mittel	0,50

Aus Tabelle I berechnet sich die Essigsäurekorrektur zu 1,12%, aus Tabelle II findet man in guter Übereinstimmung mit diesem Wert 1,13%.

Theoretisch findet man (für $\mu = 0$) beim p_H-Wert 6,6:1,35%, beim p_H-Wert 6,64:1,26% und beim p_H-Wert 6,7:1,07%.

In Versuchsreihe I sind die Streuungen bedeutend größer als in II, da in Reihe I die größere Pufferkapazität der Lösung das Einstellen des Anfangspunktes erschwert.

2. Abschätzung der Gesamtsäure.

Für die Berechnung der oben erwähnten Essigsäurekorrektur muß man den Gehalt an Essigsäure kennen. Er ergibt sich als Differenz zwischen einer Bestimmung der Gesamtsäure und der Borsäurebestimmung (siehe später). Da die Korrektur nur etwa 1% der Gesamtmenge an Essigsäure beträgt, ist nur eine grobe Schätzung der Essigsäuremenge und damit auch der Gesamtsäuremenge notwendig.

Ausführung der Bestimmung der Gesamtsäure.

Von der zu untersuchenden Lösung wird eine entsprechende Menge in das Titrationsgefäß einpipettiert. Man gibt 15 Tropfen Dinitrophenollösung hinzu, stellt mittels Natriumcarbonats und Salzsäure zuerst grob auf kaum sichtbare gelbe Farbe ein (p_H-Wert ~ 3), verdünnt mit Wasser bis auf 60—70 *ccm* und leitet 20 Min. CO_2-freien Stickstoff hindurch. Jetzt wird genau auf die sehr schwache gelbe Farbe unter Verwendung von 0,1 n-Salzsäure und Lauge eingestellt, dann gibt man 5 *g* Mannit und 8 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, durchlüftet noch 10 Min. und titriert dann mit der Lauge bis zum Phenolphthaleinumschlag.

Das Einstellen auf den Anfangs-p_H-Wert ist ziemlich ungenau (auf 1—3% relativ), es ist jedoch ohne wesentlichen Einfluß auf die Borsäurebestimmung.

Die Bestimmung ist vom Salzgehalt genügend unabhängig, wie aus Tabelle III (S. 194) hervorgeht. Diese Tabelle enthält die Bestimmungen der Gesamtsäure in zwei verschiedenen Essigsäure-Borsäure-Mischungen, und zwar ohne und mit NaCl-Zusatz.

Der Blindverbrauch an Natronlauge beim Titrieren von 70 *ccm* Wasser mit 5 *g* Mannit betrug 0,19 *ccm*. Der in der Tabelle III angegebene Mittelwert ist mit diesem Betrag korrigiert.

Tabelle III.

Säure-Mischung	Zugesetzt Natrium-chlorid *g*	Verbrauch an 0,1223 n-Natronlauge *ccm*	Mittelwert *ccm*	Gesamtsäure Normalität
10,01 *ccm* $\frac{(HAc)}{(H_3BO_3)} = 2$	0	25,26		
(HAc) = 0,2086 n	0	25,05	25,12	
(H_3BO_3) = 0,0968 n	5	25,17	Korrigiert	0,3050
(Total) = 0,3054 n	5	25,00	24,93	$\Delta = 0{,}1\%$
1,981 *ccm* $\frac{(HAc)}{(H_3BO_3)} = 9$	0	15,33		
(HAc) = 0,8349 n	0	15,27	15,37	
(H_3BO_3) = 0,0968 n	0	15,36	Korrigiert	0,9370
(Total) = 0,9317 n	5	15,42	15,18	$\Delta = 0{,}6\%$
	5	15,49		

3. Titrierung der Borsäure.

Die Bestimmung der Borsäure wurde durch Titration der Lösung von einem Anfangspunkt, der durch die Vergleichslösung festgelegt wurde (p_H-Wert 6,64), bis zum Phenolphthaleinumschlag vorgenommen. Die Titration wurde mit eingetauchter capillarer Bürettenspitze ausgeführt.

Versuchslösungen:

Borsäurelösung; sie enthielt 20,0 *g* Borsäure im Liter.

Die Untersuchung der Borsäurelösung geschah auf folgende Weise: 10,01 *ccm* wurden in das Titrationsgefäß einpipettiert und mit 50 *ccm* Wasser verdünnt; darauf wurde die Lösung mit wechselnden Mengen Mannit und Natriumchlorid und mit 8 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt.

Dann wurde mit Stickstoff eine halbe Stunde durchlüftet und mit 0,1180 n-Natronlauge bis zu Rosa-Farbe titriert:

1	ohne NaCl-Zusatz,	3,1 *g* Mannit,	Verbrauch:	27,31 *ccm* NaOH	
2	„ „	„ , 3,7 „	„ „	27,34 „ „	
3	„ „	„ , 5,1 „	„ „	27,36 „ „	Mittel
4	„ „	„ , 6,0 „	„ „	27,36 „ „	27,35 *ccm*
5	1,75 *g* „	„ , 5,0 „	„ „	27,35 „ „	
6	„ „	„ , 6,0 „	„ „	27,34 „ „	

Man muß also wenigstens 4 *g* Mannit verwenden. Ein Blindverbrauch an Natronlauge konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden (< 0,02 *ccm*). Die Normalität der Borsäurelösung betrug hiernach 0,3225 (19,95 *g* H_3BO_3/Liter).

Essigsäure-Borsäuremischung I: $(HAc)/(H_3BO_3) = 2:1$
$(H_3BO_3) = 0{,}09683$; $(HAc) = 0{,}2086$.

Essigsäure-Borsäuremischung II: $(HAc)/(H_3BO_3) = 1:2$
$(H_3BO_3) = 0{,}09683$; $(HAc) = 0{,}05222$.

Essigsäure-Borsäuremischung III: $(HAc)/(H_3BO_3) = 9:1$
$(H_3BO_3) = 0{,}09683$; $(HAc) = 0{,}8349$.

Ausführung der Borsäurebestimmung.

Man gibt eine genau abgemessene Probe der Versuchslösung in das Titrationsgefäß, versetzt sie mit 5 Tropfen Bromthymolblaulösung, fügt frisch hergestellte Na_2CO_3-Lösung bis zur schwach grünen Farbe hinzu, verdünnt mit Wasser bis auf etwa 50 *ccm* und durchlüftet dann 20 Min. mit Stickstoff, wobei die Farbe mit Salzsäure stets auf Gelb mit schwach grünem Stich gehalten wird. Danach wird die Farbe mittels der Normallauge genau auf diejenige der Vergleichslösung gebracht und das Volumen mit ausgekochtem Wasser ergänzt (60 *ccm*); darauf gibt man 5 *g* Mannit hinzu, durchlüftet noch 15 Min., gibt 8 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit der Normallauge (0,1180 n) auf Blauviolett. Der letzte Umschlag ist immer auf 0,01 *ccm* scharf, der erste ist bei großem Säureverhältnis schwieriger zu erkennen.

Um den wirklichen Borsäuregehalt zu erhalten, muß das Titrationsergebnis mit einer negativen Essigsäurekorrektur und einer positiven Borsäurekorrektur versehen werden. Wie früher erwähnt, beträgt die Essigsäurekorrektur 1,12% des Gehaltes an Essigsäure. Die Borsäurekorrektur ist klein; bei Verwendung der Vergleichslösung III errechnet sie sich theoretisch zu $3^0/_{00}$ des Borsäuregehaltes.

Experimentelle Ermittelung der Borsäurekorrektur.

10,01 *ccm* der reinen Borsäurelösung (19,95 *g* H_3BO_3/Liter) werden in das Titrationsgefäß eingetragen und wie eben beschrieben behandelt und titriert. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle IV (S. 196) hervor.

Weiter oben wurde der Verbrauch an Natronlauge für die vollständige Titration mit 27,35 *ccm* festgestellt. Die Borsäurekorrektur beträgt demgemäß $3{,}7^0/_{00}$ (theoretisch $2{,}6^0/_{00}$). Man kann sich also sehr gut mit der theoretisch berechneten Borsäurekorrektur begnügen.

4. Beispiele.

Säuremischung I.

$(HAc)/(H_3BO_3) = 2$; $(HAc) = 0{,}2086$; $(H_3BO_3) = 0{,}09683$.

Die Bestimmung der Gesamtsäure ergab nach Tabelle III: 0,3050 normal.

Tabelle IV.

Nr.	Zusatz an Natriumchlorid *g*	Zusatz an Mannit *g*	Zusatz an Natronlauge *ccm*
1	0	4	27,26
2	0	6	27,24
3	1,75	4	27,25
4	1,75	5	27,26
5	3,5	4	27,24
6	3,5	6	27,26
			Mittel 27,25

Die Bestimmung der Borsäure, unter Verwendung von 25,05 *ccm* Versuchslösung und 5 *g* Mannit und wie S. 195 angegeben ausgeführt, ergab einen Verbrauch an 0,1180 n-Natronlauge von:

$$\left.\begin{matrix}20{,}95\ ccm\\20{,}92\ ccm\end{matrix}\right\}\ \text{ohne NaCl und}\ \left.\begin{matrix}20{,}96\ ccm\\21{,}01\ ccm\end{matrix}\right\}\ \text{mit } 2{,}5\ g\ \text{NaCl},$$

im Mittel 20,96 *ccm* Natronlauge; also (H_3BO_3) unkorrigiert . . . . . 0,09874 **normal**

Berechnung von (HAc) angenähert . . . . . 0,3050 ÷ 0,09874 = 0,2063 **normal**

Essigsäurekorrektur: ÷ 1,12% von 0,2063 = ÷ 0,0023

Borsäurekorrektur: + 0,4 % von 0,0987 = + 0,0004

Gesamtkorrektur: . . . . . = ÷ 0,0019

Borsäure korrigiert: 0,0987 ÷ 0,0019 = 0,0968 normal

Sollwert: 0,0968 normal.

Säuremischung II.

$(HAc)/(H_3BO_3) = 0{,}5$; $(HAc) = 0{,}05222$; $(H_3BO_3) = 0{,}09683$.

Die Bestimmung der Gesamtsäure wurde nicht vorgenommen.

Die Bestimmung der Borsäure wurde wie oben durchgeführt.

$$\left.\begin{matrix}20{,}62\ ccm\\20{,}60\ ccm\end{matrix}\right\}\ \text{ohne NaCl;}\ \left.\begin{matrix}20{,}60\ ccm\\20{,}62\ ccm\end{matrix}\right\}\ \text{mit } 2\ g\ \text{NaCl},$$

im Mittel: 20,61 *ccm* 0,1180 n-Natronlauge;

(H_3BO_3) unkorrigiert . . . . . 0,09709 **normal**

Die Essigsäure betrug 0,05222. Also:

Die Essigsäurekorrektur: ÷ 1,12% von 0,0522 = ÷ 0,0006

Die Borsäurekorrektur: + 0,4% von 0,0971 = + 0,0004

Gesamtkorrektur: ÷ 0,0002

Borsäure korrigiert: 0,0971 ÷ 0,0002 = 0,0969 normal

Sollwert: 0,0968 normal.

Säuremischung III.

$(HAc)/(H_3BO_3) = 9$; $(HAc) = 0{,}8349$; $(H_3BO_3) = 0{,}09683$.

Die Bestimmung an Gesamtsäure ergibt nach Tabelle III: 0,9370 normal.

Die Bestimmung der Borsäure wurde wie oben durchgeführt:

22,60 *ccm* | ohne NaCl; 22,50 *ccm* | mit 2 *g* NaCl,
22,82 *ccm* | 22,52 *ccm* |

im Mittel: 22,61 *ccm* 0,1180 n-Natronlauge;

(H_3BO_3) unkorrigiert . . . . . 0,1065 normal

Berechnung der (HAc) angenähert . . . . . 0,9370 ÷ 0,1065 = 0,8305 normal

Essigsäurekorrektur: ÷ 1,12% von 0,8305 = ÷ 0,0093

Borsäurekorrektur: + 0,4% von 0,1065 = + 0,0004

Gesamtkorrektur: = ÷ 0,0089

Borsäure korrigiert: 0,1065 ÷ 0,0089 = 0,0976 normal

Sollwert: 0,0968 normal.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, mit der es gelingt, ohne Abtrennung oder Zerstörung der Essigsäure, Borsäure in Gemischen mit Essigsäure mittels Titration mit Natronlauge unter Verwendung von Korrekturen zu bestimmen.

Für die Genauigkeit der Bestimmungen ist das Säureverhältnis $(CH_3COOH)/(H_3BO_3)$ maßgebend. Bei Verhältnissen kleiner als 2 gelingt die Bestimmung mit einem Fehler kleiner als 2‰ relativ. Bei Verhältnissen kleiner als 10 ist der Fehler kleiner als 1%.

Verfahren: In einer Probe wird die Konzentration an Gesamtsäure durch Titration mit Natronlage und unter Verwendung von Mannit vom p_H-Wert ~ 3 ab bis zum Phenolphthaleinumschlag bestimmt (S. 193).

In einer anderen Probe ermittelt man den angenäherten Gehalt an Borsäure durch Titration zwischen dem p_H-Wert $\sim 6{,}7$ und dem Phenolphthaleinumschlag (S. 194).

Der angenäherte Gehalt an Essigsäure ergibt sich als Differenz dieser beiden Bestimmungen.

Der gefundene Borsäurewert wird mit zwei Korrekturen versehen: Die Essigsäurekorrektur beträgt bei den hier benutzten Versuchsbedingungen 1,12% des berechneten Essigsäuregehalts, die Borsäurekorrektur ÷ 0,4% des gefundenen Borsäuregehalts.

BIBLIOTHEK DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Beiträge zur jodometrischen Nitritbestimmung.

Von

E. Schulek und I. Floderer.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 24. Oktober 1941.]

Die Nitrite können in verschiedener Weise bestimmt werden. So sind die Nitrite durch geeignete Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat, Brom usw. zu Nitraten oxydierbar. Die salpetrige Säure wird durch Jodwasserstoffsäure zu Stickstoffmonoxyd, durch Carbamid zu gasförmigem Stickstoff, durch nascierenden Wasserstoff sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung bis zu Ammoniak reduziert. Auch die große Fähigkeit der salpetrigen Säure, mit bestimmten organischen Verbindungen unter Bildung von Farbstoffen zu reagieren, kann als Grundlage einer colorimetrischen Bestimmung dienen.

In letzter Zeit wurden wir mehrfach vor die Aufgabe gestellt, Natriumnitrit zu bestimmen. War dieses in Injektionsflüssigkeiten, d.h. in wäßrigen Lösungen ohne andere Zusatzstoffe, zu bestimmen, so konnte das Permanganatverfahren — besonders in der von I. M. Kolthoff[1]) angegebenen Ausführungsform — mit gutem Erfolg herangezogen werden. Bei der Bestimmung des Nitritgehaltes von Arzneigemischen aber, die neben Theobromin-Natriumsalicylat, salzsaurem Papaverin, Barbitursäurederivaten usw. auch Alkalijodide enthielten, versagten sämtliche Methoden, die auf der Oxydation bzw. Reduktion der Nitrite in saurer Lösung aufgebaut waren. Da die Behandlung einer Nitritlösung mit Säure in Gegenwart von Jodiden mit Jodausscheidung und NO-Entwicklung mit besonders großer Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, konnten die colorimetrischen Verfahren ebensowenig in Frage kommen wie die Reduktionsverfahren durch Carbamid zu N_2 oder durch nascierenden Wasserstoff zu Ammoniak in sauren Medium.

Wir haben uns zu der Reduktionsmethode mittels Jodwasserstoffsäure entschlossen, da dieses Verfahren unseres Erachtens Vorteile gegenüber dem Reduktionsverfahren mit nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung bietet. Von der einfacheren Ausführbarkeit abgesehen, kann nämlich das jodometrische Verfahren auch in Gegenwart von Ammoniumsalzen, Nitraten usw. ausgeführt werden. Dieser Bestimmung liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2 + 2\,NO.$$

[1]) Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 315 (1931).

Allerdings wird die Bestimmung auf Grund dieser Gleichung dadurch sehr erschwert, daß das entstandene Stickstoffmonoxyd als Sauerstoffüberträger für den in den Reaktionsflüssigkeiten gelösten Sauerstoff wirkt, wodurch entsprechend mehr Jod freigemacht und gemessen wird. Dieser Umstand ist auch in der Bestimmungsvorschrift von L. W. Winkler[1]) berücksichtigt, der die salpetrige Säure in natürlichen Wässern nach der obigen Gleichung bestimmt. Der störende Sauerstoff wird in der Vorschrift durch Kohlendioxyd verdrängt, das in der Untersuchungsflüssigkeit selbst entwickelt wird. Das freigemachte Jod wird ebenfalls unter stetiger Kohlensäureentwicklung mit verdünnter Thiosulfatlösung gemessen. Dieses Verfahren kann jedoch zur Bestimmung einer größeren Menge Nitrit wegen der Gefahr des Nitritverlustes in dieser Form nicht verwendet werden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß in dem Arzneibuch der Vereinigten Staaten von Nordamerika (U.S.P. XI) zur Bestimmung der Alkylnitrite (Äthyl- und Amylnitrit) und des Nitroglycerins eine ähnliche jodometrische Methode angegeben wird, die letzten Endes auch auf die obige Gleichung aufgebaut ist. Die Alkylnitrite unterliegen nämlich in saurer, wäßriger Lösung einer hydrolytischen Spaltung. Das eine Spaltstück, die salpetrige Säure, läßt sich jodometrisch ermitteln. Bei der alkalischen Verseifung des Nitroglycerins entsteht gleichfalls teilweise salpetrige Säure, die jodometrisch erfaßbar ist[2]). Wir bemerken gleich, daß die Methode des amerikanischen Arzneibuchs in unseren Versuchen zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hat, was sicherlich dem Umstand zuzuschreiben ist, daß in der Vorschrift und Apparatur der atmosphärische Sauerstoff nicht genügend ferngehalten wird. Vollkommener scheint die störende Einwirkung des Luftsauerstoffes in der jodometrischen Alkoholbestimmung (für Methyl-, Äthylalkohol sowie höhere Alkohole bis einschließlich Amylalkohol) von Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt[3]) über Alkylnitrite ausgeschaltet zu sein. Diesbezüglich sei auf die Originalliteratur hingewiesen.

In unseren Versuchen haben wir zuerst die Bedingungen festgestellt, unter denen die jodidhaltigen Nitritlösungen von gelöstem Sauerstoff befreit werden können. Die Verdrängung des Sauerstoffes erfolgte in einer weiter unten beschriebenen Apparatur durch Kohlendioxyd, das aus Marmor und Salzsäure entwickelt und durch eine 5%ige Kaliumhydrogencarbonatlösung und dann noch durch eine etwa 0,1 n-Silbernitratlösung geleitet wurde. Die Nitritlösungen mußten aber — um Nitrit-

[1]) Chem. Ztg. **23**, 455 (1899); vgl. diese Ztschrft. **49**, 385 (1910). — [2]) Vgl. E. Schulek und B. Kerényi, Pharm. Zentralhalle **73**, 636, 692 (1932); vgl. diese Ztschrft. **92**, 411 (1933). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926); vgl. diese Ztschrft. **72**, 269 (1927). Vgl. R. Skrabal, diese Ztschrft. **119**, 222 (1940).

verluste zu vermeiden — vorher gepuffert, d. h. mit etwa 2% Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsalicylat bzw. am vorteilhaftesten mit 2% krystallisiertem Borax versetzt werden.

Die sauerstoffreie, jodidhaltige Nitritlösung wurde nun mit Säure, die ebenfalls von gelöstem Sauerstoff befreit worden war, in derselben Vorrichtung angesäuert. Das Durchleiten der Kohlensäure wurde fortgesetzt, um das entstandene Stickstoffmonoxyd aus der jodhaltigen Lösung zu entfernen. Diese Maßnahmen lassen sich in der von uns konstruierten Apparatur unter Ausschluß des Luftsauerstoffes leicht durchführen. Bleibt die Reaktionsflüssigkeit stickstoffmonoxydhaltig, so kann das ausgeschiedene Jod nur unter fortdauerndem Durchleiten von Kohlensäure mit Natriumthiosulfatlösung gemessen werden. Aber auch die Thiosulfatlösung muß in diesem Fall sauerstoffrei angewendet werden, weil sonst der in der Thiosulfatlösung vorhandene Sauerstoff mitgemessen wird. Da nun die Verdrängung des Luftsauerstoffes aus der Maßflüssigkeit sich nur sehr schwer — mittels Kohlensäure ohne Zersetzung überhaupt nicht — ausführen läßt, haben wir uns — wie schon erwähnt — zur Verdrängung des Stickstoffmonoxyds aus der jodhaltigen Reaktionsflüssigkeit entschlossen. Dies konnte tatsächlich in der in Abb. 35 (S. 202) abgebildeten Versuchsanordnung schon in Gegenwart von 2% Kaliumjodid[1]) ohne Jodverlust erreicht werden, so daß das ausgeschiedene Jod ohne besondere Vorsichtsmaßregel zu bestimmen war.

Bevor wir die von uns ausgearbeiteten Bestimmungsvorschriften bzw. die von uns erdachte Vorrichtung eingehender besprechen, wollen wir diejenigen Versuche kurz besprechen, in denen das von uns benutzte krystallisierte Natriumnitrit auf seine Reinheit bzw. auf seinen Gehalt geprüft wird.

Das von uns benutzte, über Schwefelsäure getrocknete Natriumnitrit „zur Analyse" wurde zuerst nach den Prüfungsvorschriften von E. Merck[2]) qualitativ untersucht, dann einer eingehenden quantitativen Prüfung hinsichtlich seines Nitritgehaltes unterzogen, und zwar haben wir zuerst das Permanganatverfahren[3]) angewendet.

Die Untersuchungssubstanz, die etwa 40 *mg* Natriumnitrit entsprach, wurde in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel in 20 *ccm* Wasser gelöst, mit 20 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung im Überschuß versetzt und mit 10 *ccm* 10%iger Schwefelsäure angesäuert. Nach 1 Stde., während der das Reaktionsgemisch mehrmals durchgeschüttelt wurde, ermittelten

[1]) Das Verfahren des amerikanischen Arzneibuches (U.S.P. XI) für die Gehaltsbestimmung der Alkylnitrite usw. benutzt eine 20%ige KJ-Lösung. Diese hohe Konzentration bezweckt auch die Beschleunigung der Reaktion zwischen Alkylnitrit und Jodwasserstoffsäure. — [2]) Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl., S. 439. E. Merck, Darmstadt (1939). — [3]) Vgl. I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 315 (1931).

wir den Überschuß an 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung nach Hinzufügen von 0,5 *g* Kaliumjodid mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Der Oxydationswert des Permanganats wurde auf dieselbe Weise in Blindversuchen bestimmt. — 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 3,4502 *mg* $NaNO_2$.

Nach diesem Verfahren enthält unser Präparat im Mittelwert 98,07% Natriumnitrit. Wir versuchten nun die quantitative Bestimmung nach dem Bromatverfahren[1]) auszuführen. Das Natriumnitrit wurde diesmal mit einem Bromat-Bromidgemisch in bekanntem Überschuß vermengt und stark angesäuert. Nach 2 Stdn. wurde der Bromatüberschuß jodometrisch zurücktitriert. Der $NaNO_2$-Gehalt des untersuchten Salzes betrug danach im Mittelwert nur 96,04%. Diese Methode kann also mit Recht als unbrauchbar bezeichnet werden.

Wir versuchten endlich den Nitritgehalt unseres Salzes auf acidimetrischem Wege zu erfassen. Dieser Methode haben wir folgende Reaktionsgleichung zugrunde gelegt:

$$NO_2' + Br_2 + H_2O = NO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br'.$$

Die genau eingewogene, neutrale Untersuchungssubstanz, die etwa 40 *mg* Natriumnitrit entsprach, wurde in einem Jenaer Stehkolben von 100 *ccm* Inhalt in etwa 50 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit so viel frisch bereitetem Bromwasser versetzt, daß die Reaktionsflüssigkeit eine stark gelbe Farbe annahm. Nach 2 Stdn. wurde der Überschuß an Brom auf freier Flamme verkocht. Um einen Siedeverzug zu vermeiden, streuten wir ein wenig grobes Bimssteinpulver in die Lösung. Die abgekühlte Flüssigkeit wurde mit 0,1 n-Natronlauge in Gegenwart von Methylrot als Indikator gemessen. Es ist vorteilhaft, das Reaktionsgemenge vor dem Endpunkt auszukochen und die Lösung nach dem Abkühlen zu Ende zu titrieren. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 3,4502 *mg* $NaNO_2$. Es sei noch hinzugefügt, daß auf Grund der obigen Gleichung auch eine argentometrische Bestimmung nach J. Volhard ausgeführt werden kann. Die acidimetrische Bestimmungsmethode ergab einen Mittelwert von 98,29% für das fragliche Natriumnitrit.

Es wurde aber auch die Metallkomponente des Natriumnitrits bestimmt. Zu diesem Zweck erwies sich das Verfahren von E. Schulek und L. Szlatinay[2]) als besonders brauchbar. Die genau eingewogene Untersuchungssubstanz, die etwa 70 *mg* Natriumnitrit entsprach, wurde in einer Platinschale von etwa 50 *ccm* Inhalt mit etwa 400 *mg* alkalifreier Borsäure vermengt und in etwa 10 *ccm* Wasser gelöst, dann wurde eingedampft, scharf getrocknet und endlich kurz bei schwacher Rotglut geglüht. Die aus Natriumborat bestehende Schmelze wurde auf dem Wasserbad in wenig Wasser gelöst und in Gegenwart von p-Äthoxychry-

[1]) Vgl. die Methode von E. Rupp und F. Lehmann, Arch. der Pharm **249**, 214 (1911). — [2]) Diese Ztschrft. **112**, 336 (1938).

soidin als Indikator[1]) mit 0,1 n-Salzsäure gemessen. Vor dem Endpunkt wurde die Lösung ausgekocht, dann abgekühlt und darauf zu Ende titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 6,9005 *mg* $NaNO_2$. Der auf diesem Wege ermittelte $NaNO_2$-Gehalt betrug im Mittelwert 99,43%.

Im Besitz dieser Analysenergebnisse erschien es als besonders erwünscht, das Natriumnitrit auch auf Nitrat zu prüfen. Diese Prüfung haben wir in folgender Weise durchgeführt.

Die genau eingewogene Menge Natriumnitrit (etwa 350 *mg*) wurde in etwa 50 *ccm* Wasser gelöst. Zu dieser Lösung haben wir je 1 *g* Kaliumjodid und Borax zugegeben. In der hier abgebildeten Apparatur zur jodometrischen Nitritbestimmung (Abb. 35) säuerten wir diese Lösung

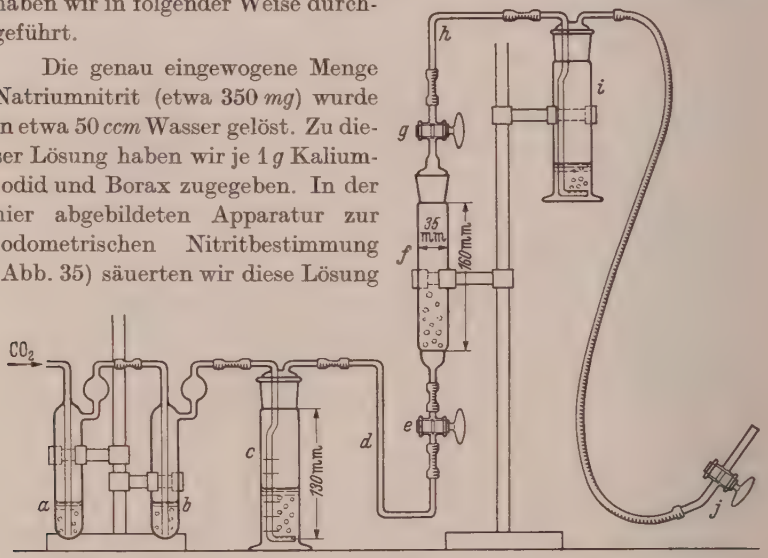


Abb. 35.

unter den genau beschriebenen Versuchsbedingungen unter vollständigem Luftausschluß im Kohlendioxydstrom mit 10 *ccm* 10%iger Salzsäure an. Nachdem das freigewordene Stickstoffmonoxyd durch das Kohlendioxyd aus dem Reaktionsgemisch vollkommen verdrängt war, haben wir die jodhaltige Lösung in eine Destillationsvorrichtung nach E. Schulek und G. Vastagh[2]) übergespült, stark alkalisch gemacht, mit feinpulveriger Dewardalegierung versetzt und einer behutsamen Destillation unterworfen. Als Vorlage diente ein 100 *ccm*-Jenaer Erlenmeyerkolben, der vorher mit genau 10 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure beschickt worden war. Nachdem alles Nitrat reduziert und in Form von NH_3 überdestilliert war, wurde der Überschuß an Schwefelsäure in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit 0,02 n-Natronlauge zurücktitriert. (Vor dem Endpunkt wurde das Reaktionsgemisch ausgekocht!) Aus der Anzahl der zur Bin-

[1]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **115**, 185 (1938/39). — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 167, 175 (1931).

dung des Ammoniaks verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure wurde das Nitrat als $NaNO_3$ berechnet. Der Wert betrug 0,691%.

Alle auf die Zusammensetzung des von uns untersuchten Natriumnitrits sich beziehenden Analysenergebnisse sind in der Tabelle I (S. 204) zusammengefaßt. Aus den Daten der Natrium- bzw. Nitratbestimmungen ließ sich der Gehalt des in unseren weiteren Versuchen angewendeten Natriumnitrits mit 98,87% berechnen.

Beschreibung der jodometrischen Nitritbestimmung.

Reagenzien zu Verfahren 1. 20%ige Phosphorsäure, krystallines Natriumtetraborat, krystallines Kaliumjodid, 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, 1%ige Stärkelösung, Kohlensäure, entwickelt aus Marmor und 15%iger Salzsäure. Den Gasstrom leitet man durch eine mit 5%iger $KHCO_3$-Lösung beschickte Gaswaschflasche und eine weitere Waschflasche mit etwa 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung.

Beschreibung der Apparatur. Die in Abb. 35 (S. 202) abgebildete Apparatur besteht aus den gewöhnlichen Gaswaschflaschen „a" und „b" zur Reinigung des Kohlendioxyds. Die in der Gaswaschflasche „a" befindliche 5%ige Kaliumhydrogencarbonatlösung hält die etwa mitgerissenen Säuretröpfchen zurück; die in „b" befindliche etwa 0,1 n-Silbernitratlösung dient zum Zurückhalten der etwaigen weiteren Verunreinigungen des Kohlendioxydstromes (freies Chlor, Schwefeldioxyd aus der Salzsäure, Schwefelwasserstoff aus der EisenII-sulfid-Verunreinigung des Marmors). Die Jenaer Gaswaschflasche „c" mit dem Sinterglasgasverteiler G 2 ist mit einer verdünnten Säure, am besten mit 20%iger Phosphorsäure beschickt und ist mit einer Einteilung zum groben Abmessen von 10 *ccm*-Anteilen der Säure versehen. An die Waschflasche „c" ist das Reaktionsgefäß „f" ebenfalls mit einem Sinterglasgasverteiler „G 3" mittels des dreimal rechtwinklig gebogenen Glasrohres „d" und des Glashahns „e" angeschlossen. Das Reaktionsgefäß „f" wird mit dem angeschliffenen oberen Teil, an den der Glashahn „g" angeschmolzen ist, verschlossen. An diesen schließt sich eine weitere Jenaer Gaswaschflasche „i" mit einer Sinterglasplatte „G 3" mittels des Glasrohrstückes „h" an. Die Gaswaschflasche „i" enthält eine mit Phosphorsäure leicht angesäuerte 1%ige Kaliumjodidlösung, um die etwa während der jodometrischen Nitritbestimmung entweichenden Joddämpfe zurückzuhalten. Die ganze Apparatur wird endlich mittels eines Kautschukschlauches bzw. Glashahnes „j" mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, um das regelmäßige Durchleiten der Kohlensäure zu sichern.

Vorbereitung der Untersuchungssubstanz. Zur Bestimmung der Alkalinitrite bereitet man am vorteilhaftesten eine Stammlösung aus der Untersuchungssubstanz, die Alkalijodide und auch alle anorganischen bzw. organischen Substanzen beigemengt enthalten darf, die in Borax-

Tabelle I.

Einwage an $NaNO_2$ *mg*	Angewendete Methode	Verbraucht wurden: 0,1 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Natronlauge *ccm*	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	0,02 n-Schwefelsäure *ccm*	$NaNO_2$ gefunden: *mg*	% der Einwage	Mittelwert %	$NaNO_3$ gefunden: *mg*	% der Einwage	Mittelwert %
71,254	Alkalimetrisches	10,27	—	—	—	—	70,868	99,46				
„	Verfahren	10,26	—	—	—	—	70,730	99,37	99,43	—	—	—
„	Boratmethode	10,27	—	—	—	—	70,868	99,46				
35,711		—	—	10,15	—	—	35,020	98,07				
„	Permanganat-Verfahren	—	—	10,16	—	—	35,054	98,16	98,07	—	—	—
„		—	—	10,14	—	—	34,986	97,97				
35,711	Acidimetrisches	—	10,17	—	—	—	35,089	98,26				
„	Verfahren	—	10,17	—	—	—	35,089	98,26	98,29	—	—	—
„	Brommethode	—	10,18	—	—	—	35,124	98,36				
35,711		—	—	—	9,94	—	34,296	96,04				
„	Bromatverfahren	—	—	—	9,92	—	34,226	95,84	96,04	—	—	—
„		—	—	—	9,96	—	34,365	96,23				
356,608	Reduktionsverfahren	—	—	—	—	1,45	—	—	—	2,465	0,691	0,691*

* 0,691% $NaNO_3$ entspricht 0,562% $NaNO_2$.

lösung unlöslich sind bzw. die in saurer Lösung weder mit Alkalijodiden noch mit freiem Jod reagieren. Dagegen dürfen diejenigen Begleitstoffe nicht anwesend sein, die in saurer Lösung mit bedeutend größerer Reaktionsgeschwindigkeit mit der salpetrigen Säure in Reaktion treten als die Jodwasserstoffsäure. Diesen Vorbedingungen entsprachen alle von uns untersuchten Arzneigemische, die neben Alkalijodiden salzsaures Papaverin, Phenyläthylbarbitursäure, salicylsaures Natrium, Theobromin usw. enthielten.

Die genau eingewogene Untersuchungssubstanz, die etwa dem einfachen bzw. zehnfachen Milligrammäquivalentgewicht der salpetrigen Säure entsprach, wurde in einem Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt in einer 2%igen Boraxlösung — wenn nötig unter gelindem Erwärmen — gelöst; die Lösung wurde nach dem Erkalten bis zur Marke ergänzt. Das Volumen des ungelösten bzw. ausgeschiedenen Anteiles des Untersuchungsmaterials kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Ausführung der Bestimmung. Es gelangen genau gemessene Anteile (vorteilhaft 10 *ccm*) der klaren, nötigenfalls filtrierten boraxhaltigen Stammlösung zur Bestimmung. Man stellt die in der Abb. 35 (S. 202) abgebildete Apparatur zusammen. Es ist besonders darauf zu achten, daß alle Kautschukverbindungen vor dem Gebrauch in 5%iger Salzsäure ausgekocht und dann mit Wasser gewaschen werden. In den Kautschukverbindungen müssen die Rohrenden Glas an Glas angepaßt werden[1]). Die Gaswaschflaschen „a" und „b" beschickt man bis zu $^1/_3$ Teil mit 5%iger $KHCO_3$-Lösung bzw. etwa 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung, die Gaswaschflasche „c" mit etwa 50 *ccm* 20%iger Phosphorsäure[2]). In die Gaswaschflasche „i" gießt man etwa 50 *ccm* mit Phosphorsäure leicht angesäuerte 1%ige Kaliumjodidlösung, welche mit einigen Kubikzentimetern Stärkelösung versetzt wird. Das Reaktionsgefäß „f" wird mit 40 *ccm* 2%iger Boraxlösung gefüllt. In der Boraxlösung löst man 1 *g* Kaliumjodid auf. (Während des Füllens bleibt der Glashahn „e" geschlossen.) Man verbindet die so vorbereitete Apparatur mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat[3]) bzw. beim Glashahn „j" mit einer Wasserstrahlpumpe und schickt während 15 Min. einen kräftigen Kohlensäurestrom durch, um aus der Vorrichtung die Luft zu verdrängen. Der Gasstrom wird teils mit dem an dem Gasentwickler vorhandenen Hahn, teils mit dem Glashahn „j" geregelt. Nach 15 Min. schließt man zuerst den Glashahn „j", dann „e", öffnet das Reaktionsgefäß „f", läßt genau 10 *ccm* der vorbereiteten Stammlösung zufließen, verschließt das Reaktionsgefäß wieder, öffnet

[1]) Der Kautschukschlauch bindet fast immer kleine Mengen freies Jod. — [2]) Die Phosphorsäure wird bevorzugt, um den störenden Einfluß des etwa vorhandenen Eisen^{III}-salzes zu vermeiden. — [3]) Der Kohlensäureentwicklungsapparat wird mit vorher mit 5%iger Salzsäure angeätzten und mit Wasser gewaschenen Marmorstücken gefüllt.

den Glashahn „j", dann „e" und leitet während 10 Min. einen kräftigen CO_2-Strom durch die Vorrichtung. Diese Zeit genügt, um eine vollkommene Sauerstoffreiheit zu erreichen. Man leitet nun die Reaktion ein, indem man — ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen — durch Stürzen bzw. Heben des unteren Teiles der Gaswaschflasche „c" etwa 10—15 *ccm* Phosphorsäure in das Reaktionsgefäß drückt. Während dieser Maßnahme darf der Gasstrom weder eingestellt noch vermindert werden, besonders wenn mit 0,1 n-Lösung gearbeitet wird, da in dem Reaktionsgefäß infolge der stürmischen NO-Entwicklung ein Überdruck entsteht. Nach Ablauf der Reaktion schüttelt bzw. schwenkt man den Inhalt des Reaktionsgefäßes „f" behutsam durch, um die an der Gefäßwand haftenden Flüssigkeitströpfchen mit der Hauptmenge des Reaktionsgemisches zu vereinigen. Das Durchleiten des Kohlendioxyds wird noch während weiterer 10 Min. fortgesetzt. Diese Zeit genügt vollkommen, um das Stickstoffmonoxyd aus der Vorrichtung praktisch ohne Jodverlust zu verdrängen. (Die in der Gaswaschflasche befindliche Kaliumjodidstärkelösung nimmt kaum eine bläuliche Farbe an. Diese Farbe verschwindet nach Hinzugabe von 1—3 Tropfen einer 0,01 n- bzw. 0,1 n-Thiosulfatlösung.) Man stellt nun den Kohlendioxydstrom ab, indem man zuerst den Glashahn „j", dann den Hahn „e", endlich den Hahn des Gasentwicklers verschließt. Dann hebt man das Reaktionsgefäß „f" oberhalb des Glashahns „g" und unterhalb des Glashahns „e" aus der Apparatur, spült diesen Teil der Vorrichtung, ebenso das Verbindungsrohr „d" in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt über und titriert das ausgeschiedene Jod der Menge nach mit 0,1 n- bzw. 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator. Auch der Inhalt der Gaswaschflasche „i" wird nun mit der Thiosulfatlösung gemessen. 1 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 6,9005 *mg* $NaNO_2$. Wenn richtig gearbeitet worden ist, darf sich die austitrierte Lösung auch nach einer halben Stunde nicht wieder blau färben.

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse sind in der Tab. II (S. 208) zusammengestellt. Der Prozentgehalt des von uns geprüften Natriumnitrits betrug nach diesem Verfahren auch in Gegenwart von verschiedenen organischen Verbindungen 98,52%. Dieser Wert stimmt mit dem auf anderem Weg erhaltenen Wert von 98,87% in Anbetracht der Analysenschwierigkeiten recht gut überein.

Ist man nicht im Besitz einer in der Abb. 35 (S. 202) abgebildeten Apparatur, so kann auch eine einfachere Vorrichtung zur jodometrischen Nitritbestimmung benutzt werden. Allerdings liefert diese als „Verfahren II" bezeichnete Methode um etwa 1% höhere Werte.

Verfahren II. Reagenzien wie bei Verfahren I. Ferner 38%ige Salzsäure, Kaliumhydrogencarbonat (große Krystalle).

Beschreibung der Apparatur. Die in der Abb. 36 abgebildete Apparatur, die das sauerstoffreie Füllen der Pipette mit der Stammlösung ermöglicht, besteht aus einem Kohlendioxydentwicklungsapparat, dem zwei gewöhnliche Gaswaschflaschen „a" und „b" angeschlossen sind. Die Gaswaschflaschen werden zu $^1/_3$ mit einer 5%igen $KHCO_3$-Lösung bzw. mit 0,1 n-Silbernitratlösung beschickt. In einem Jenaer 100 *ccm*-Weithalskolben befindet sich die zu untersuchende Nitrit-Stammlösung. Der Weithalskolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Durch die eine Bohrung reicht ein mit dem Gasentwicklungsapparat mittels eines Kautschukschlauches verbundenes Glasrohr bis zum Kolbenboden. In die zweite Bohrung wird eine Pipette (von 5 bzw. 10 *ccm* Inhalt) eingepaßt, an die ein Glashahn angeschmolzen oder mittels eines Kautschukschlauches Glas an Glas angeschlossen ist. Beim Durchleiten des Kohlendioxyds darf die Pipette nicht in die Lösung tauchen.

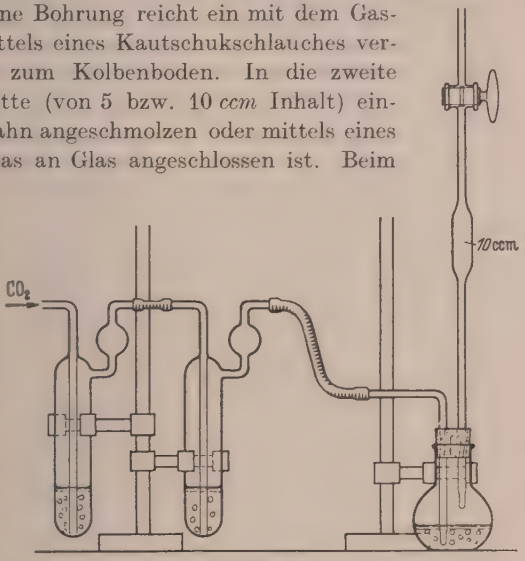


Abb. 36.

Vorbereitung der Untersuchungssubstanz. Man löst die genau abgewogene Untersuchungssubstanz, die dem einfachen bzw. dem zehnfachen Milligrammäquivalentgewicht der salpetrigen Säure entsprach, in einer etwa 2%igen Boraxlösung in einem 100 *ccm*-Meßkolben. Man leitet nun durch eine Capillare bis zur Sättigung einen CO_2-Strom in die Lösung, die erst jetzt mit einer mit CO_2 gesättigten Boraxlösung bis zur Marke ergänzt wird. Das Volumen der ungelösten Teile kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Ausführung der Bestimmung. In einem Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel von etwa 200 *ccm* Inhalt werden 100—120 *ccm* Wasser mit etwa 15 *ccm* 38%iger[1]) Salzsäure, dann mit 1—2 *ccm* 1%iger Stärkelösung versetzt. Man wirft größere Krystalle $KHCO_3$ (von etwa 0,2—0,3 *g* Gewicht) in die saure Lösung, damit das sich ständig und kräftig entwickelnde Kohlendioxyd den gelösten Sauerstoff aus der Flüssigkeit verdrängt. Man regelt die CO_2-Entwicklung so, daß innerhalb von 10 Min.

[1]) Um den störenden Einfluß der etwa vorhandenen Eisensalze auszuschalten, kann man anstatt Salzsäure 10 *ccm* konz. Phosphorsäure verwenden.

etwa 7 *g* Kaliumhydrogencarbonat verbraucht werden. Der Erlenmeyerkolben bleibt während der Gasentwicklung mit dem befeuchteten Glasstöpsel lose verschlossen. Nach 5 Min. wirft man etwa 1 *g* Kaliumjodid in die Lösung, nach weiteren 5 Min. läßt man unter ständiger Kohlendioxydentwicklung die vorbereitete Untersuchungsflüssigkeit aus einer Pipette zu dem Reaktionsgemenge fließen. Es ist besonders darauf zu achten, daß das Kohlendioxyd nicht in der Einfließstelle entwickelt wird. (Der $KHCO_3$-Krystall soll sich also nicht an der Einfließstelle befinden.) Auch das Eintauchen der Pipette in die Lösung ist zu vermeiden. Das Entwickeln des Kohlendioxyds muß noch wenigstens 5 Min. lang fortgesetzt werden, um das frei gewordene Stickstoffmonoxyd aus der Lösung zu vertreiben. Man wirft also, wie vorher, $KHCO_3$-Krystalle in die Flüssigkeit, und zwar in 5 Min. 3 *g*, bis zusammen 10 *g* $KHCO_3$ verbraucht sind.

Tabelle II.

Einwage an $NaNO_2$* *mg*	Verbraucht wurden *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung 0,1 n-Lösung	0,01 n-Lösung	$NaNO_2$ gefunden *mg*	% der Einwage	Mittelwert %	Anmerkungen
7,215	—	10,31	7,115	98,61		
„	—	10,29	7,101	98,42		
„	—	10,30	7,108	98,52	98,54	
5,965	—	8,52	5,879	98,56		
„	—	8,52	5,879	98,56		
„	—	8,52	5,879	98,56		
5,965	—	8,50	5,865	98,32		Die Bestimmung erfolgte aus einer Lösung mit der Zusammensetzung: $NaNO_2$ 0,50 *g*, KJ 5,0 *g*, Theobromin-Natriumsalicylat 5 *g*, Wasser 189,50 *g*
„	—	8,51	5,872	98,44	98,44	
„	—	8,52	5,879	98,56		
5,965	—	8,52	5,879	98,56		Die Bestimmung erfolgte aus der folgenden Pulvermischung Phenyläthylbarbitursäure 0,02 *g*, salzsaures Papaverin 0,05 *g*, $NaNO_2$ 0,03 *g*, reines Theobromin 0,20 *g*.
„	—	8,51	5,872	98,44	98,56	
„	—	8,53	5,886	98,68		
71,254	10,16	—	70,108	98,39		
„	10,17	—	70,210	98,54		
„	10,17	—	70,210	98,54	98,52	
72,145	10,30	—	71,075	98,52		
„	10,30	—	71,075	98,52		
„	10,31	—	71,145	98,61		

* Das in diesen Versuchen angewendete Natriumnitrit enthielt nach den Angaben der Tabelle I 98.87% $NaNO_2$, berechnet aus den Ergebnissen der Boratmethode bzw. aus dem $NaNO_2$-Gehalt.

Das freie Jod wird, wie im Verfahren 1, mit 0.1 n- oder 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Die Verdrängung der letzten Spuren des Luftsauerstoffes aus der vorbereiteten Stammlösung geschieht in folgender Weise. Durch die klare, nötigenfalls filtrierte Stammlösung, die sich in dem Weithalskolben der in der Abb. 36 (S. 207) abgebildeten Apparatur befindet, leitet man einen kräftigen CO_2-Strom. Nach 15 Min. CO_2-Durchleiten drückt man die 10 *ccm*-Pipette in die Flüssigkeit, wodurch die Lösung in der Pipette bis zur nötigen Höhe aufsteigt. Nun wird der Pipettenhahn verschlossen. Man zieht die Pipette aus der Bohrung, verschließt den Kohlensäureapparat, trocknet das Pipettenende ab, stellt die Pipette durch behutsames Öffnen des Glashahnes auf die Marke ein und läßt ihren Inhalt zu dem schon vorher von gelöstem Sauerstoff befreiten Reaktionsgemisch, wie schon beschrieben, zufließen.

Die in dieser Abhandlung beschriebene Ausführungsform der jodometrischen Nitritbestimmung kann nicht nur in der Arzneimittelkontrolle, sondern auch in der Wasser- und Abwasseranalyse sowie in allen Fällen, wo es auf eine genaue Bestimmung der Nitrite in Gegenwart von Nitraten, Ammoniumsalzen, Jodiden usw. ankommt, mit gutem Erfolg herangezogen werden. Auch der störende Einfluß der EisenIII- und EisenII-salze wird beseitigt, teils durch Anwendung der komplexbildenden Phosphorsäure, teils dadurch, daß die Salze bei der Bereitung der Stammlösung abgeschieden werden.

Der besondere Vorteil der Methode besteht darin, daß sie sowohl im Makro- als auch im Mikromaßstab ausgeführt werden kann. Allerdings ist dem zuerst beschriebenen „Verfahren I" der Vorzug zu geben.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. Edith Kroupa.

Eisen und Stahl. Um die mannigfaltigen Fehlermöglichkeiten zu umgehen, die bei der betriebsmäßigen serienweisen Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl auf volumetrischem Weg oder auch bei dem Übertreiben des Schwefels als H_2S auftreten, empfiehlt P. Schong[1]), den Schwefel während des Lösens der Probe durch Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu Schwefelsäure zu oxydieren und diese unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen ohne vorherige Entfernung des Eisens mit Bariumchlorid zu fällen. Auf die Mitfällung eines Teiles des EisenIII-Ions nimmt Schong keine Rücksicht, dagegen neigt

[1]) Chem. Ztg. **63**, 364 (1939).

er der Ansicht zu, daß größere Mengen Metallsalze jeder Art die Fällung des Bariumsulfates eher hindernd beeinflussen.

Zur Bestimmung der Tonerde in unlegiertem Stahl gibt R. Stumper[1]) ein Verfahren an, das sich einschließlich der 24stündigen Abstehzeit nach dem Lösen der Probe in 32—33 Stdn. durchführen läßt und die Fällung des Aluminium-Ions in ammoniakalischer Lösung mittels o-Oxychinolins benutzt. Das Verfahren ist nach den Angaben des Verfassers teils wegen des niedrigen Umrechnungsfaktors des Oxychinolinniederschlages, teils wegen dessen größerer Reinheit genauer als das von P. Klinger und H. Fucke[2]) angegebene, nach dem das Aluminium als Hydroxyd gefällt wird. Der beim Lösen von 10 *g* oder auch nur 5 *g* Spänen in 350 *ccm* 5,4%iger heißer Salzsäure erhaltene Rückstand wird nach 24stündigem Absitzenlassen auf ein dichtes Doppelfilter abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure (1:100) ausgewaschen. Nach dem Veraschen des Filters wird er durch 1½stündiges Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Durch Zusatz von 1 –2 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd und Aufkochen werden Mangan und Eisen ausgefällt; man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit 0,3%iger Sodalösung aus. Das Filtrat soll ein Volumen von höchstens 100 *ccm* haben. Man säuert es mit Salzsäure an, gibt 2 *g* Ammoniumchlorid sowie 1 *g* Weinsäure hinzu und bringt auf ein Volumen von 100 *ccm*. Die nunmehr ganz schwach ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit wird mit 2 *ccm* Eisessig wieder angesäuert, kalt mit 7—8 *ccm* 4%iger Oxychinolinlösung versetzt und auf 80° erwärmt. Durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak, zunächst bis zur bleibenden Trübung und dann bis zur gegen Lackmus schwach alkalischen Reaktion, fällt man das Aluminium aus. Durch Erwärmen läßt man den Niederschlag sich zusammenballen und absitzen, worauf er in einen Glasfiltertiegel G 3 abfiltriert und erst mit heißem, dann mit kaltem Wasser bis zum wasserhellen Durchlaufen ausgewaschen wird. Die bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung entspricht der Zusammensetzung $Al(C_9H_6ON)_3$ mit einem Umrechnungsfaktor von 0,1107 für Aluminiumoxyd.

Nach einer Aufstellung des Verfassers betrugen die Abweichungen zwischen den nach beiden Verfahren gefundenen Tonerdegehalten von 10 Proben 0 bis 0,017% bei einem festgestellten Gehalt zwischen 0,133 und 0,174%, wobei nach der Methode von Klinger und Fucke stets die höheren Werte gefunden wurden.

In einer ausführlichen Arbeit macht K. Quandel[3]) mit einer neuen photometrischen Methode zur Bestimmung des Kupfers in Stählen bekannt, wozu die Reaktion von dessen Ionen mit Rubeanwasserstoffsäure ($NH_2 . CS . CS . NH_2$) benutzt wird. Da diese aber zur Bildung eines Niederschlages führen würde, setzt der Verfasser Gelatine als Schutzkolloid zu. Legierungsbestandteile wie Mangan, Chrom, Nickel,

[1]) Chem. Ztg. **65**, 239 (1941). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 615, 625 (1934); vgl. diese Ztschrft. **100**, 48 (1935). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **14**, 601 (1940/41).

Kobalt, Aluminium, Titan stören unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht, sofern ihre Menge 5% des Stahles nicht übersteigt. Molybdän fällt beim Abstumpfen der Lösung mittels Natronlauge, wie es im Gang der Analyse vorgenommen wird, als Eisenmolybdat aus und wird abfiltriert, desgleichen Vanadin, das durch Zusatz von ManganII-chlorid und anschließendes Kochen als Manganvanadat abgeschieden wird.

Nach einer kritischen Betrachtung der bisher für die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Stählen benutzten Arbeitsweisen diskutiert Quandel in seiner Arbeit ausführlich die von ihm angegebenen und genau einzuhaltenden Arbeitsbedingungen, die es gestatten, bei einer die gewichtsanalytische Methode erreichenden Genauigkeit die Analyse in 15—20 Min. durchzuführen. Bemerkenswert ist es auch, daß nur 0,5 *g* zur Einwage kommen. Man löst diese in einem 100 *ccm*-Meßkolben in 10 *ccm* 32%iger Salpetersäure und kocht zur Entfernung der Nitrosen. Dann gibt man etwa 1 *ccm* einer Lösung zu, die durch Auflösen von 50 *g* ManganII-chlorid in 100 *ccm* Wasser erhalten worden ist, und stumpft die noch heiße Lösung mit 10%iger Natronlauge weitgehend ab, bis die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Färbung angenommen hat. Nach etwa 1 Min. dauerndem Kochen setzt man ohne vorheriges Filtrieren 10 *ccm* filtrierte 0,5%ige Gelatinelösung zu — empfohlen wird hierzu als besonders rein die Marke Nr. 3028 der Deutschen Gelatine-Fabriken in Schweinfurt — und kühlt ab. Zur weitgehenden Entfärbung des EisenIII-Ions werden anschließend 50 *ccm* 2,5%ige filtrierte Natriumfluoridlösung zugesetzt, worauf zur Marke aufgefüllt wird. Zur Untersuchung gelangen je 10 *ccm* (als Versuchs- und Ausgleichslösung) der durch ein doppeltes Faltenfilter filtrierten, optisch vollkommen reinen Flüssigkeit, die in 100 *ccm*-Meßkolben gegeben werden. Zur Erreichung des als optimal erkannten p_H-Wertes 3,8 gibt man in jeden der beiden Kolben 10 *ccm* einer Essigsäure-Natriumacetatlösung, die nach zehnfacher Verdünnung den angegebenen Wert zeigen; man löst hierzu 211,3 *g* 100%ige Essigsäure und 65,3 *g* Natriumacetat-Trihydrat mit Wasser auf 1000 *ccm*. Ferner fügt man nochmals 20 *ccm* 0,5%ige Gelatinelösung zu und zur Versuchslösung 0,01%ige Rubeanwasserstoffsäure; diese wird hergestellt durch Lösen von 0,1 *g* der Verbindung in 20 *ccm* Alkohol und Verdünnen mit Wasser auf 1000 *ccm*.

Die Messung selbst wird im Pulfrich-Photometer mit Quecksilberdampflicht unter Einschaltung des Filters Hg 578 ausgeführt. Die Eichkurve „Kupfer in %-Extinktion" ist eine Gerade (Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes); man kann ihr den gesuchten Kupfergehalt direkt entnehmen oder nach der aus dem Diagramm berechneten Formel $c = (E - 0{,}03) \cdot 0{,}718\%$ berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den nach der angegebenen photometrischen Methode gefundenen Werten und den auf gravimetrischem Weg erhaltenen beträgt bei zehn Beleganalysen von zum Teil höher legierten Stählen 0,01—0,02% bei einem Gehalt der Proben von 0,04 bis zu 0,66% Kupfer.

Zur Bestimmung des Bors in Stahl und Gußeisen geben

J. L. Hague und H. A. Bright[1]) nach ausführlicher Besprechung anderer zu diesem Zwecke angewendeter Arbeitsweisen eine Methode an, die es gestattet, Mengen von 0,005—0,11% bei 5 bzw. 10 *g* Einwage mit einer Höchstabweichung von 0,003% vom wahren Gehalt festzustellen. Das Verfahren gründet sich im wesentlichen auf das Abdestillieren des zu Borsäure oxydierten Bors als Trimethylester und Titration der in das Natriumsalz übergeführten Borsäure als Mannitkomplexverbindung nach Entfernung des Methylalkohols. Nach Aufbau der Apparatur und Vorbereitung der erforderlichen Reagenzien ist die Bestimmung in 3 bis 4 Stdn. durchführbar. Wegen der zunehmenden Bedeutung des Bors als Legierungsbestandteil und da das angegebene Verfahren auch für andere Zwecke von Wert sein kann, wird es im folgenden ausführlich wiedergegeben.

Hinsichtlich der zu verwendenden Reagenzien sind in der Arbeit folgende Anforderungen gestellt:

Methylalkohol: Borsäurefrei und ohne flüchtige organische Säuren; möglichst wasserfrei. Mannit: Chemisch rein, neutral. Phenolphthaleinlösung: Eine Lösung von 1 *g* Phenolphthalein in 60 *ccm* Äthylalkohol wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Methylrotindikator: Eine Lösung von 0,1 *g* Methylrot in 60 *ccm* Äthylalkohol wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Calciumchlorid: Chemisch rein, granuliert (3 *mm*), wasserfrei. 0,1 n-Borsäurelösung: Reine Borsäure wird in einer Platinschale geschmolzen, noch warm zerstoßen und in ein Wägeröhrchen gegeben. Hiervon löst man 3,482 *g* in 500 *ccm* heißem, frisch gekochtem destillierten Wasser und bringt auf genau 1000 *ccm*. Ein Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0,00108 *g* Bor. 0,1 n-Natronlauge. Diese soll möglichst frei von Carbonat sein. Man stellt sie her durch Verdünnen von 6,5 *ccm* einer 50%igen Natriumhydroxydlösung mit 1 *l* frisch gekochtem destillierten Wasser. Diese Lösung wird eingestellt durch Titration der wie oben angegeben hergestellten Borsäurelösung. 0,1 n-Salzsäure. Diese soll vor allem kein Kohlendioxyd enthalten.

Der Aufbau der zur Destillation des Borsäuremethylesters dienenden Apparatur[2]) ist aus Abb. 37 (S. 213) ersichtlich.

A ist ein mit Quecksilber gefülltes, U-förmiges Sicherheitsrohr. Der Fraktionierkolben B von 500 *ccm* Inhalt dient zur Aufnahme des Methylalkohols und enthält eine Siedecapillare von 3 *mm* lichter Weite; 10 *mm* vom unteren Ende entfernt ist die Capillare zugeschmolzen. C ist ein 300 *ccm*-Rundkolben, der in die mit Wasser gefüllte Kasserolle D von 360 *ccm* Inhalt taucht. An den Rundkolben ist der Liebigkühler E angeschlossen, dessen Kühlrohr in den 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben F endigt. Zur Verhütung von Verlusten an Borsäuremethylester wird an diesen Kolben das U-förmige, mit Wasser gefüllte Sicherheitsrohr G angeschlossen. Das vom Fraktionierkolben B kommende, in den Rundkolben C führende

[1]) Res. Paper RP. 1120 Journ. of Res. of the Bureau of Standards **21**, 125 (1938). — [2]) Sie ist im wesentlichen der von W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell [Applied Inorganic Analysis, S. 613 (1929)] angegebenen nachgebildet.

Rohr ist unten etwas erweitert, um eine Verstopfung durch ausgeschiedene Salze zu vermeiden. Kolben und Rohre bestehen aus Pyrexglas; bei Mengen von weniger als 0,2 *mg* Bor darf nur borfreies Glas oder Quarz verwendet werden, und alle Reagenzien müssen besonders gereinigt werden[1]).

Die Arbeitsweise selbst gestaltet sich folgendermaßen: 5 *g* Späne werden in einem 300 *ccm*-Rundkolben mit 25 *ccm* Salzsäure (D 1,18) versetzt und nach Aufsetzen eines Kühlrohres auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Substanz gelöst ist. Die Lösung wird abgekühlt und das Kühlrohr entfernt; dann werden 10 *ccm* 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Die Zugabe muß tropfenweise erfolgen, ohne daß sich die Flüssigkeit

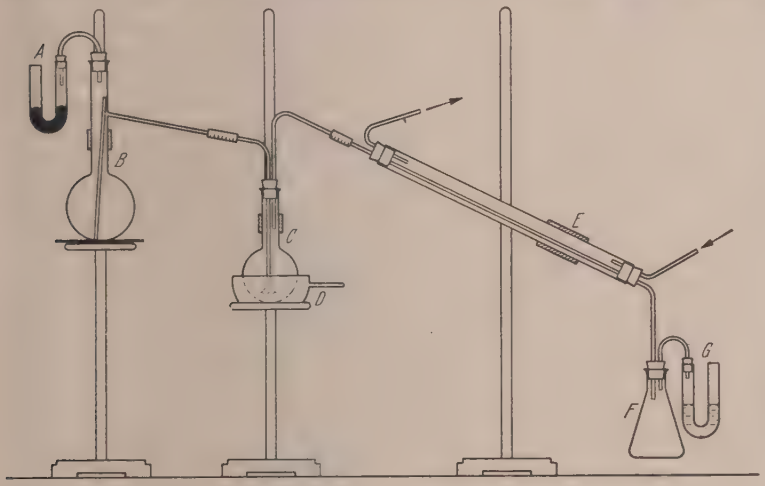


Abb. 37.

dabei erwärmt. Nach Wiederaufsetzen des Kühlrohres wird zur Zerstörung des überschüssigen Superoxyds wieder auf dem Dampfbad erwärmt. Hierauf kühlt man wieder ab und spült die im Kühlrohr kondensierten Anteile mit möglichst wenig Wasser herunter. Nach Entfernung des Kühlrohres fügt man jetzt 20 *g* wasserfreies Calciumchlorid zu und schwenkt um, damit das Calciumchlorid alles Wasser aufnimmt. Der Kolben wird darauf mit der übrigen Apparatur in der angegebenen Weise verbunden und die Kasserolle D so weit gehoben, daß der Kolben in das Wasser eintaucht, ohne den Boden der Kasserolle zu berühren. Bei dem nun anschließend beginnenden Abdestillieren von Methylalkohol aus dem Fraktionierkolben B achte man darauf, daß die Siedecapillare gut wirkt. Wenn sich im Kolben C etwa 25 *ccm* Alkohol gesammelt haben, wird die Kasserolle D mit kleiner Flamme so weit erhitzt, daß eine weitere Kondensation nicht mehr stattfindet. Dies wird so lange fortgesetzt, bis sich

[1]) E. T. Allen und E. G. Zies, Journ. Americ. Ceram. Soc. **1**, 739 (1918); L. F. Rader und W. L. Hill, Journ. Agr. Research **57**, 901 (1938).

im Erlenmeyerkolben F etwa 150 *ccm* Destillat angesammelt haben. Nach Ersatz des Kolbens durch einen anderen wird die Destillation fortgesetzt. Zu der im ersten Erlenmeyerkolben befindlichen Flüssigkeit gibt man 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, 2—3 Plätzchen gleich etwa 0,25 *g* festem Natriumhydroxyd und verschließt den Kolben. Man schwenkt um, bis alles Hydroxyd gelöst ist; wenn die Reaktion nicht deutlich alkalisch ist, muß man noch etwas Ätznatron zugeben. Die in einer Platinschale übergespülte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Alkohols vorsichtig auf einem Dampfbad erhitzt. Mittlerweile haben sich wieder etwa 150 *ccm* Destillat im zweiten Erlenmeyerkolben F gesammelt, zu denen man noch den Inhalt des Sicherheitsrohres fügt. Man macht in der gleichen Weise, wie das beim ersten Destillat geschah, alkalisch und gibt die Lösung ebenfalls in die Platinschale. Man dampft deren Inhalt zur Trockne ein, löst den Rückstand in etwa 10 *ccm* heißem Wasser, spült in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben und wäscht mit möglichst wenig heißem Wasser nach. Das Gesamtvolumen soll 25 *ccm* nicht überschreiten. Nach Zusatz von 5 Tropfen Methylrotlösung gibt man bis zur sauren Reaktion tropfenweise verdünnte Salzsäure (1:1) zu, wobei ein Überschuß von mehr als 1 Tropfen Säure zu vermeiden ist. Man erhitzt dann rasch zum Sieden und setzt es $\frac{1}{4}$ Min. fort. Darauf kühlt man unter der Wasserleitung ab, fügt 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und bringt die Rotfärbung des Methylorange durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 n-Natronlauge zum Verschwinden. Der Endpunkt ist richtig, wenn 1 Tropfen 0,1 n-Säure sie wieder erscheinen und 1 Tropfen der Lauge sie wieder verschwinden läßt. Jetzt gibt man 1 *g* Mannit zu, liest den Stand der Bürette ab und titriert, bis die Phenolphthaleinfärbung erkennbar ist. Man gibt ein weiteres Gramm Mannit zu und titriert, wenn dadurch die Rotfärbung verschwindet, weiter bis zu deren Wiederauftreten. Dies Verfahren wird fortgesetzt, bis die Phenolphthaleinfärbung auf die Zugabe von 1 *g* Mannit bestehen bleibt.

Von der vom Methylrotendpunkt an gerechneten Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter Natronlauge zieht man die in einem Blindversuch festgestellte Anzahl ab; zu dessen Ausführung verwendet man 5 *g* eines borfreien Standardstahles, wobei alle Einzelheiten des Arbeitsvorganges in sonst genau derselben Weise einzuhalten sind.

Der säureunlösliche Rückstand wird wie folgt auf Bor geprüft: Die bei der Destillation zurückbleibende Lösung wird auf etwa 20 *ccm* verdünnt, durch ein dichtes Filter über Filterfasern filtriert und zuerst mit heißer, verdünnter Salzsäure (1:19) und dann mit heißem Wasser ausgewaschen, bis kein Eisen mehr nachweisbar ist. Dann wäscht man zweimal mit einer Lösung von 5 *g* Ammoniumnitrat und 1 *g* Diammoniumphosphat in 100 *ccm* Wasser nach. Nachdem man auf das Filter noch 0,5 *g* Diammoniumphosphat gegeben hat, verkohlt man es vorsichtig in einem borfreien Eisentiegel von 30 *ccm* Inhalt und verbrennt die Kohle bei etwa 450—500°. Nach dem Erkalten gibt man 6 *g* Natriumperoxyd zu und schmelzt, bis die Schmelze klar ist. Die erkaltete Schmelze wird in einer Platinschale in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung zur

Sirupdicke eingedampft und nach dem Erkalten in einen 300 *ccm*-Rundkolben gegeben; die Platinschale wäscht man mit der zum Neutralisieren der Lösung benötigten Salzsäure (D 1,18) aus, wozu etwa 30 *ccm* erforderlich sind. Ein Überschuß von mehr als 1 *ccm* Säure soll vermieden werden. Das Endvolumen der neutralisierten Flüssigkeit darf nicht mehr als 60 *ccm* betragen, da sonst die sich anschließende Borsäuredestillation unvollständig ist. Nach Zusatz von 50 *g* wasserfreiem Calciumchlorid schwenkt man den Kolben um, verbindet ihn mit der Destillationsapparatur und destilliert wie angegeben. Bei keinem der vom Verfasser untersuchten Stähle wurde im Rückstand mehr als 0,002% Bor gefunden.

Die Gegenwart von Nickel, Chrom, Vanadin, Wolfram stört bei dem angegebenen Verfahren nicht. Von Selen, Tellur und Germanium, die ebenfalls mit in den Bereich der Untersuchungen einbezogen wurden, gibt nur das vierwertige Germanium Anlaß zu Abweichungen, indem ein Teil davon mit dem Bor übergeht und ebenso wie Bor mit Mannit eine komplexe Säure bildet.

Gelegentlich von Untersuchungen über das Ausäthern des Eisens nach Rothe stellten W. Fischer und F. Stachel[1]) fest, daß die Trennung des Eisens von anderen Metallen um so schlechter wird, je „wasserähnlicher" das organische Lösungsmittel ist. Auch Phosphorsäure geht in salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von EisenIII-chlorid in die ätherische Schicht über, es wird „mitgeschleppt"; gleichzeitig sinkt aber der vom Äther aufgenommene Anteil an EisenIII-chlorid. Als Verbindungsform, in welcher das Eisen im Äther gelöst ist, wurde $HFeCl_4$ festgestellt. Bei Austausch der Salzsäure durch Lithiumchlorid geht beim Ausäthern $LiFeCl_4$ in den Äther, beim Austausch durch Berylliumchlorid jedoch $HFeCl_4$. Aus einer säurefreien, aluminiumchloridhaltigen Lösung wird durch Äther nur $FeCl_3$ aufgenommen. A. Eichler.

Aluminium und Aluminiumlegierungen. Zum Zweck serienmäßiger Betriebskontrollen von Eisen und Kupfer in Aluminium und Aluminiumlegierungen haben R. Bauer und J. Eisen[2]) einige Schnellverfahren auf photometrischer Grundlage ausgearbeitet[3]). Für das Eisen wird hierzu die für andere Zwecke schon bekannte Färbung des Eisensulfosalicylsäurekomplexes benutzt, und zwar die rote in saurer Lösung, da bei der an sich empfindlicheren Gelbfärbung in alkalischem Medium die durch Mangan hervorgerufene Braunfärbung stört. Als günstigster Bereich für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ergab sich ein p_H-Wert von 3.5—4, der genau eingehalten werden muß, da das Lichtabsorptionsvermögen des genannten Eisenkomplexes davon abhängt. Etwaige Änderungen der Färbung des sauren Komplexes durch Abweichungen im p_H-Wert werden durch Vorschalten eines Grünfilters (Schwerpunkt bei 5300 Å) auf ein Mindestmaß beschränkt. Die eigentliche photometrische Messung wird im lichtelektrischen Colorimeter von B. Lange durch Messung der Absorption unter Verwendung einer Eichkurve vorgenommen.

[1]) Angew. Chem. **52**, 368 (1939). — [2]) Angew. Chem. **52**, 459 (1939). — [3]) Vgl. auch K. Dietrich und K. Schmitt, diese Ztschrft. **111**, 176 (1937/38).

Zur Bereitung der Untersuchungslösung wird die Substanz (0,5 *g* Späne) im 200 *ccm*-Meßkolben in 10 *ccm* Bromsalzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bis eine nur noch wenig feuchte Krystallmasse hinterbleibt, und der Rückstand mit 20 *ccm* Wasser aufgenommen. Mit Thymolblaulösung und Universalindikatorpapier wird auf die Richtigkeit des p_H-Wertes geprüft und gegebenenfalls mit verdünnter Salzsäure (1:5) oder Ammoniak korrigiert. Nach Zusatz von 2 *ccm* 3%igem Wasserstoffperoxyd und 5 *ccm* 20%iger wäßriger Sulfosalicylsäurelösung mit dem p_H-Wert 3,5 füllt man auf Marke auf, schüttelt um und filtriert einen Teil der Lösung durch ein trockenes Filter (Schleicher und Schüll Nr. 597). Die Übereinstimmung mit den titrimetrisch gefundenen Werten (0,21—0,82%) war bei neun in einer Tabelle angeführten Proben von Aluminium und Aluminiumlegierungen sehr gut, indem sich keine oder höchstens 0,01% Abweichung ergab. Die in Aluminiumlegierungen vorkommenden Beimengungen Mg, Si, Zn, Pb, Cd, Sb, Cu, Ni, Cr und Ti stören bei Einhaltung der angegebenen genauen Arbeitsbedingungen nicht, wenn deren Mengen innerhalb der nach DIN 1713 festgelegten Grenzen bleiben.

Bei der Bestimmung des Kupfers macht die verlangte hohe Genauigkeit von $\pm 1{,}5\%$ des Wertes die Anwendung besonders genauer Methoden erforderlich. Die elektrolytische Abscheidung stellt zwar eine solche dar, doch verlangt diese namentlich bei serienmäßiger Durchführung unerwünscht viel Zeit und Material. Wegen des verhältnismäßig hohen Kupfergehaltes vieler Aluminiumlegierungen ist eine colorimetrische Messung nur bei Einhaltung aller Bedingungen, die auf Grund der von den Verfassern unternommenen Untersuchungen gestellt werden, genau genug. Bei den vorliegenden Mengen von bis zu 6%, das sind 0,3 *g* bei 5 *g* Einwage, sind von den bekannten Verbindungen des Kupfers nur die Ammoniakate verwendbar, die nach den Feststellungen der Verfasser bei der Reaktion von KupferII-Ion mit Ammoniak in mindestens zwei Formen vorliegen. Bei steigender Ammoniakkonzentration wird das Verhältnis auf Kosten eines blauroten Komplexes zugunsten eines rein blauen verschoben. Der Zusatz von Ammoniumchlorid wirkt in gleicher Richtung, vermag jedoch den Einfluß wechselnder Ammoniakkonzentration nicht ganz aufzuheben. Bei steigendem Ammoniakgehalt wird der Einfluß gleicher Konzentrationsänderungen auf den Absorptionsbereich geringer. Auch ist in gelbem Licht die Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration geringer als in rotem Licht; trotzdem wird wegen der größeren Steilheit der Absorptionskurve die Verwendung von rotem Licht vorgezogen. Farblose Kationen üben keinen Einfluß aus, von verschiedenen herangezogenen Anionen macht sich eine Schwächung der Absorption durch Sulfat und Tartrat bemerkbar; Chlorid, Bromid und Nitrat stören nicht.

Zur Durchführung der Analyse selbst sind zwei Wege einzuschlagen, je nachdem, ob das Kupfer wie in Aluminium oder kupferfreien Aluminiumlegierungen nur in Mengen bis zu 0,5% oder in größeren bis zu 6,5% vorliegt. Im ersten Falle wird das Kupfer neben anderen Metallen aus der durch Lösen von 5 *g* Spänen in 110 *ccm* 10%iger Natronlauge

erhaltenen Lösung mittels Natriumsulfids gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und in Bromsalzsäure gelöst; diese Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft, ammoniakalisch gemacht und filtriert. Das Filtrat wird nochmals mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzt und colorimetriert. Die Höchstabweichungen von den gravimetrisch gefundenen Werten betrugen nach dieser Methode unter fünf Vergleichsanalysen 0,003% bei 0,077% Gesamtmenge.

Bei den höheren Kupfergehalten von 0,5—6,5% wird nicht das Kupfer erst abgeschieden, sondern das Aluminium als Hydroxyd beseitigt oder durch Weinsäure in Lösung gehalten. Zur Verminderung des Fehlers, der durch das Einschließen von Kupfersulfat im Hydroxydniederschlag verursacht wird, setzt man der Lösung vor der Ammoniakfällung Bariumsulfat zu (Aufschlämmung von 6 *g* in 60 *ccm* Wasser für ein Endvolumen von 200 *ccm*). Auch ist dafür Sorge zu tragen, daß die Kupferkonzentration bei der Fällung möglichst gering ist, daß also die größte mögliche Verdünnung vorliegt. Auf diese Weise erzielten die Verfasser Resultate, bei denen unter 72 Analysen die größte Abweichung $\pm 0{,}05\%$ Kupfer bei einem Gehalt von 2,9—5,2% (mittlerer Fehler 0,02%) betrug.

Bei der an sich einfacheren Methode, das Aluminium durch Weinsäure in Lösung zu halten, wirkt das in fast allen Aluminiumlegierungen vorkommende Mangan durch die Bildung eines allmählich auftretenden braunen Niederschlags sehr störend. Diese Störung konnten die Verfasser durch Zugabe von schwefliger Säure weitgehend beseitigen; die Reduktion von zwei- zu einwertigem Kupfer ist an einen bestimmten p_H-Bereich gebunden und kann verhindert, zumindest stark verlangsamt werden, wenn die Zugabe der schwefligen Säure als 5%ige Lösung in 10%iger Schwefelsäure vor dem Tartrat- und Ammoniakzusatz erfolgt. Auf 0,5 *g* Legierung müssen jedoch mindestens 4 *g* Weinsäure zugegeben werden, da sonst trotz der schwefligen Säure Braunfärbung durch vierwertiges Mangan eintritt. Nach dieser Methode ausgeführte Kupferbestimmungen ergaben unter 15 Versuchen bei Kupfergehalten von 4,0 bis 4,8% eine Höchstabweichung von 0,04% bei einem mittleren Fehler von 0,02%.

Bezüglich der genauen Ausführung der nach Angabe der Verfasser in etwa 3 Min. durchführbaren Arbeitsvorschriften sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Eichler.

Mikroanalyse von Stahl. Mikroanalytische Schnellverfahren zur Bestimmung von Phosphor, Chrom und Aluminium im Stahl beschreibt W. Koch[1]). Es handelt sich hierbei um photometrische Methoden, die unter Anwendung des Polarisationsphotometers „Polaphot" von Zeiss ausgearbeitet worden sind. Zur Phosphorsäurebestimmung dient die in salpetersaurer Lösung mit Strychninmolybdat sich ergebende Trübung, die den Nachweis und die Messung von weniger als 10 γ Phosphor in 100 *ccm* Lösung gestattet und bereits von J. Pouget

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **12**, 69 (1938/39); Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1938, S. 37.

und D. Chouchak[1]) bei der Analyse von Roheisen verwertet worden ist. Eingehende Versuche bezüglich der Beeinträchtigung durch Chrom, Nickel, Wolfram und Molybdän haben ergeben, daß die störende Eigenfärbung der Metallsalzlösung durch die Wahl des geeigneten monochromatischen Lichtes oder durch Kompensation ausgeschaltet werden kann. Bei chromhaltigen Stahlproben wird durch ein spezielles Lösungsverfahren ein Phosphorverlust unmöglich gemacht. Der Phosphorgehalt wird nach Ermittlung der Extinktion mit Hilfe einer Eichkurve graphisch abgeleitet. Diese stellt man mittels reinsten phosphorarmen Elektrolyteisens (0,001% P) her, von dem je 0,1 *g* in 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gelöst wird. Noch während des Lösungsvorganges werden die genau gemessenen erforderlichen Mengen einer eingestellten Natriumphosphatlösung zugegeben, sodaß man Proben mit einem Gehalt von 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 70 γ Phosphor erhält. Nach Entfernung der nitrosen Gase wird mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden mäßigen Rotfärbung versetzt, erhitzt, danach zur Zerstörung des ausgefallenen Mangandioxyds mit einigen Tropfen 3%igen Wasserstoffsuperoxyds versetzt und nach Abkühlen auf 20° auf etwa 85 *ccm* verdünnt. Nach Zugabe von 10 *ccm* Reagens, das durch schnelles Einfließenlassen von 5 *ccm* Strychninlösung (2 *g* Strychninnitrat werden unter leichtem Erwärmen in 100 *ccm* Wasser gelöst) in 50 *ccm* Molybdatlösung [9,5 *g* reinstes Molybdänsäureanhydrid und 3 *g* Natriumcarbonat werden in 60 *ccm* Wasser unter Erwärmen gelöst, abgekühlt, rasch mit 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,33) versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt], Durchschütteln und sofortiges Filtrieren durch ein Cellafilter (grob) bereitet wird[2]), bringt man das Volumen auf 100 *ccm*, schüttelt kräftig durch und mißt die Extinktion nach der gewählten Zeit. Untersuchungen über Abhängigkeit der Trübung von Zeit, Temperatur und Reagensmenge sowie die zur photometrischen Auswertung günstigste Wellenlänge führten zu folgender Arbeitsvorschrift: 50 *mg* (bzw. bei einem Phosphorgehalt unter 0,08% 100 *mg*) Stahlprobe werden in genau 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) unter schwachem Erwärmen in einem 100 *ccm*-Meßkolben gelöst. Die weitere Behandlung entspricht der bei Aufstellung der Eichkurve beschriebenen Arbeitsweise. Nach Reagenszusatz und Auffüllen auf 100 *ccm* (Temperatur 20°) läßt man einige Minuten stehen, füllt dann die Lösung in eine 50 *mm*-Küvette des Polarisationsphotometers, mißt die Lichtabsorption 5 Min. nach dem Reagenszusatz im roten Licht mit dem Filter S 72 und ermittelt den Phosphorgehalt an Hand der Eichkurve. Die Gesamtdauer der Bestimmung beträgt bei Verwendung nicht allzu grober Späne 10 Min. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den nach dem gravimetrischen Verfahren ermittelten Zahlen ist gut, wie aus einer Tabelle hervorgeht, die Analysenergebnisse an Thomasstahl und Siemens-Martin-Stahl enthält. Legierte Stähle können nach dem gleichen Verfahren untersucht werden, wenn sie sich in Salpetersäure lösen und keine

[1]) Bull. Soc. chim. de France (4) **5**, 104 (1909); (4) **9**, 649 (1911); vgl. diese Ztschrft. **56**, 403 (1917). — [2]) Das Reagens muß innerhalb von 30 Min. verwendet werden, während die beiden Lösungen getrennt unbegrenzt haltbar sind.

stark gefärbten Lösungen ergeben. Andernfalls werden 0,2 *g* der Probe in 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 20 *ccm* Salzsäure (D 1,105) gelöst, worauf man von etwa ausgefallener Wolframsäure abfiltriert, auf 50 *ccm* bringt und je 25 *ccm* davon in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen überführt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben beschrieben, mit Ausnahme der Permanganatoxydation, die überflüssig ist. Die zweite Lösung dient zur Kompensation der Eigenfärbung und wird ohne Reagenszusatz in die Wasserküvette eingefüllt. Die Bestimmung in legierten Stahlproben erfordert wegen der längeren Lösungsdauer gegebenenfalls etwas mehr Zeit, liefert aber ebenso gute Resultate. Das Verfahren eignet sich auch zur Identifizierung von Phosphorseigerungen (Entnahme unter dem Mikroskop mittels einer Zahnbohrmaschine). Fehler in der quantitativen Bestimmung durch Seigerungserscheinungen sind aber kaum zu befürchten, da die dadurch bewirkten Abweichungen einige tausendstel Prozente kaum übersteigen können.

Die Chrombestimmung fußt auf der Auswertung der Chromatfärbung in alkalischer Lösung und wird bei Anwesenheit geringer Chrommengen (unter 0,05%) durch Verstärkung der Färbung mit Diphenylcarbazid empfindlicher gestaltet. Der günstigste Meßbereich liegt in der Nähe der Grenze des sichtbaren Gebietes bei etwa 4000 Å. Zur Erreichung einer konstanten Wellenlänge wurde mit Licht der violetten Quecksilberlinie 4358,6 Å in Verbindung mit dem Spezialfilter Hg 436 gearbeitet. Unter Berücksichtigung und Ausschaltung der möglichen Fehlerquellen (Spuren kolloidalen Eisens, Gelbfärbung durch Filtersubstanz, Färbung durch Reaktion des Alkalis mit der Kohle des Stahles) wurde schließlich folgende Arbeitsweise festgelegt: 200 *mg* (bzw. bei Chromgehalten über 1% entsprechend weniger) des feingepulverten Probegutes[1]) werden mit 1 *g* Natriumcarbonat und 2 *g* Natriumperoxyd in einem Porzellantiegel aufgeschlossen, worauf man den Tiegel samt Inhalt in einem bedeckten Becherglas mit 100 *ccm* Wasser von 50°, das 1 *ccm* einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und etwa 30 *mg* Ammoniumphosphat gelöst enthält, übergießt. Man gibt eine Messerspitze Tierkohle zu, kocht kurz auf und füllt in einem Meßkolben auf 200 *ccm* auf (Temperatur 20°). Nun filtriert man einen Teil der Lösung durch ein vorher mit warmer 10%iger Natronlauge und heißem Wasser gut gewaschenes Filter in eine 150 *cm* lange Küvette und photometriert sofort. Aus der Extinktion wird der Chromgehalt wieder mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt, die unter Verwendung von je 200 *mg* chromfreien Stahles durch Zusatz der entsprechenden Mengen an Kaliumchromatlösung aufgestellt wird, wobei die Versuche wie oben beschrieben ausgeführt werden. Die Dauer der Chrombestimmung, die auch in Ferrovanadin durchgeführt werden kann, beträgt insgesamt etwa 15 Min. Bei sehr geringem Chromgehalt kann in Abwesenheit von Vanadin und Molybdän die Färbung mit Diphenylcarbazid vertieft werden, indem man 50 *ccm* der filtrierten Chromatlösung mit 15 *ccm* Schwefelsäure (1:3) ansäuert und 1 *ccm* 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung zusetzt. Nach Auffüllen auf 100 *ccm*

[1]) Die dem Ofen entnommene abgeschreckte Probe ist pulverisierbar!

wird die starke Färbung mit Hilfe des Filters S 53 in einer 50 *mm*-Küvette photometriert. Die bei der Chrombestimmung erhaltenen Resultate zeigen bis zu einem Chromgehalt von 20% einwandfreie Übereinstimmung mit dem Jodverfahren bzw. dem Ferrosulfatverfahren.

Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes wurde eine schon von F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg[1]) quantitativ ausgewertete Farbreaktion mit Eriochromcyanin herangezogen. Da die Eigenfarbe der wäßrigen Reagenslösung in keinem Wellengebiet des sichtbaren Lichtes gegenüber dem Farblack vernachlässigt werden darf, muß in die Wasserküvette eine gleich vorbehandelte Blindprobe eingefüllt und die Zunahme der Tiefe in der Aluminium enthaltenden Lösung gemessen werden. Die Abtrennung des Aluminiums vom Eisen erfolgt auf elektrolytischem Weg mit Hilfe einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Platinanode. Der Gang der Analyse wurde nach eingehenden Vorversuchen bezüglich störender Salze und Eintrittes des Farbmaximums folgendermaßen festgelegt: Man bringt bei Proben bis zu 0,5% Aluminium 0,05—0,2 *g* Probe, bei einem Gehalt zwischen 0,5 und 2,5% 0,005—0,02 *g* in einen Platintiegel, setzt 3 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und 3 Tropfen Salpetersäure (1:1) zu und erhitzt bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe. Die konzentriert schwefelsaure Lösung (1 *ccm*) wird nun einige Sekunden über offener Flamme auf etwa 300° erhitzt, nach dem Abkühlen auf 30 *ccm* verdünnt und in das zylindrische, nach unten verengte Elektrolysiergefäß gespült, dessen konisch verlaufender unterer Teil mit dem Quecksilber der Kathode gefüllt ist, das über einen Dreiweghahn und Gummischlauch mit dem quecksilberbeschickten Niveaugefäß in Verbindung steht. In dieses Niveaugefäß ist der Stromanschluß für den negativen Pol eingeschmolzen. Die blattförmige Platinrühranode reicht von oben her konzentrisch in das Elektrolysiergefäß und weist einen bedeutenden Abstand vom Quecksilberniveau auf. Nach 30 Min. dauernder Elektrolyse mit einer Stromstärke von etwa 3 Amp. senkt man den Quecksilberspiegel im Elektrolysengefäß mit Hilfe des Niveaugefäßes und läßt die Flüssigkeit durch Drehen des Dreiweghahnes nach außen abfließen. Die nunmehr eisen-, mangan-, chrom- und nickelfreie Lösung, die noch Titan, Vanadin und Phosphor enthält, wird nach Abfiltrieren der etwa mitgerissenen kleinen Hg-Tröpfchen und Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit aluminiumfreier Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung neutralisiert, mit 10 Tropfen (entsprechend 0,4 *ccm*) 5%iger Salzsäure versetzt und mit genau 15 *ccm* Farbstofflösung (0,1 *g* Eriochromcyanin in 100 *ccm* Wasser) angefärbt. Durch Zusatz von 20 *ccm* Pufferlösung (offenbar Acetatpuffergemisch) stellt man den p_H-Wert der Lösung auf 6 ein und erhält so die weinrote Verfärbung der aluminiumhaltigen Lösung, während die Blindprobe orangerot bleibt. Man füllt auf 100 *ccm* auf und photometriert nach 15 Min., während welcher Zeit man mehrmals durchgeschüttelt hat, gegen die gleichzeitig bereitete aluminiumfreie Farbstofflösung, die nach genau dem gleichen Analysengang wie die Stahllösung hergestellt ist, ohne daß jedoch Eisen oder

[1]) Diese Ztschrft. **96**, 91 (1934).

aluminiumfreier Stahl verwendet worden ist (es wird die reine Schwefelsäure elektrolysiert). Bei Serienbestimmungen genügt eine Blindprobe für 5—10 Bestimmungen, wobei schnell hintereinander angefärbt werden muß. Man photometriert in 5 *mm* starken Küvetten in grünem Licht von 5300 Å. Zur Auswertung der Extinktionswerte dient eine Eichkurve, die mittels genau eingestellter Aluminiumsulfatlösungen mit steigendem Aluminiumgehalt unter Zusatz von 3 *ccm* Schwefelsäure (1:3) nach der gegebenen Vorschrift erhalten wird. Auch bei diesem Verfahren ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den nach anderen (gravimetrischen) Methoden erhaltenen Werten. Die Anwesenheit von Chrom, Nickel, Wolfram, Vanadin, Molybdän u. a. stört nicht, aber größere Mengen Titan verursachen zu hohe Aluminiumwerte. Die Bestimmung ist in einer Stunde bequem durchführbar. Bei geringsten Aluminiumgehalten (0,001 bis 0,05%) entstehen wegen der dabei nötigen größeren Einwage (0,2 *g* und mehr) mitunter Schwierigkeiten durch unvollständige Ausfällung des Mangans. In solchen Fällen wird die schwefelsaure Lösung vorteilhaft in einer Platinschale nicht nur neutralisiert, sondern mit einem Überschuß von 5 *ccm* 20%iger Natronlauge versetzt und mit 5 *ccm* 3%igen Wasserstoffsuperoxyds kurz aufgekocht, wobei sich die Manganspuren ausscheiden und auf dem Filter bleiben. Man neutralisiert dann mit 5%iger Salzsäure gegen Phenolphthalein, säuert mit einem Überschuß von 10 Tropfen der gleichen Säure an und behandelt die Probe weiter wie oben. Man erhält auch hier gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Da zur Erreichung etwa gleicher Genauigkeit bei so geringen Aluminiumgehalten nach dem gravimetrischen Verfahren 100 *g* Einwage erforderlich sind, ergibt sich eine deutliche Überlegenheit der beschriebenen photometrischen Arbeitsweise.

Mit mikroanalytischen Verfahren und ihrer Anwendung bei metallurgischen Untersuchungen befaßt sich eine Arbeit von A. Portevin und A. Leroy[1]), in der die Verfasser für äußerst genaue Bestimmungen von Mangan, Phosphor und Chrom in Stahl bei geringem Materialverbrauch (Größenordnung der Milligramme) folgende Methoden empfehlen: Mangan wird nach Zersetzen der Stahlprobe mit Salpetersäure durch Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von Silbernitrat oxydiert, indem man die der Einwage angepaßten Mengen an den genannten Reagenzien mit Hilfe von Mikrobüretten zusetzt. Das Permanganat wird dann mit arseniger Säure titriert, wobei man eine Bürette verwendet, die die Entnahme von 0,008 *ccm*-Tröpfchen gestattet. Die Bestimmung ist in 10 Min. ausführbar und auf etwa 0,5 γ genau. Phosphor kann in Stahl mit Hilfe der Molybdänblaureaktion bestimmt werden, sodaß sich eine Abscheidung erübrigt. Die Probe wird dazu mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst. Nachdem durch Oxydation mit Permanganat der Phosphor in Phosphorsäure übergeführt worden ist, reduziert man das Eisen mit Natriumhydrogensulfit und erzeugt dann durch Zusatz von Molybdänsäure und ZinnII-chlorid die Blaufärbung, die durch das im Stahl vorhandene Silicium nicht be-

[1]) Compt. rend. **206**, 518 (1938).

einträchtigt wird. Bei einer Arbeitszeit von 30 Min. erhält man Phosphorwerte mit absoluten Fehlern unter 0,05 γ P (Verwendung einer photoelektrischen Zelle). Die Chrombestimmung wird mit Hilfe von Diphenylcarbazid nach Lösen in Schwefelsäure und Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat sowie Fällen des Eisens mitNatriumcarbonat ausgeführt. Im Filtrat colorimetriert man bei Gegenwart von Schwefelsäure. Bei der Bestimmung, die nur von Vanadin gestört wird, beträgt der absolute Fehler etwa 0,04 γ Cr. Die Verfasser verwendeten die beschriebenen Verfahren als Ergänzung der mikromechanischen Prüfung zur Untersuchung chemisch heterogener Erscheinungen und konnten für Mangan und Phosphor bei Probenahme in Millimeterabständen interessante Ergebnisse erzielen. Auch bezüglich der Diffusion und der Korrosionsvorgänge (Chrombestimmung im Rost eines Chromstahles) ergaben sich aufschlußreiche Resultate.

Eine Mikrobestimmung von Stickstoff in Stählen beschreibt N. W. Solotarewa[1]). Der zum Abdestillieren des Ammoniaks dienende Apparat besteht aus einem Dampfentwickler von 500—750 *ccm* Inhalt, dem 100 *ccm* fassenden und einen kugelförmigen Aufsatz mit Tropfenfänger tragenden Destillierkolben, dem Kühler und einer Vorlage von 50 *ccm* Inhalt. Der Bestimmung geht ein Blindversuch voraus, der zur Ermittlung der notwendigen Korrektur dient und der nach ½stündigem Durchleiten von Dampf durch die Apparatur folgendermaßen ausgeführt wird: Man bringt 200 –250 *ccm* zweimal destilliertes Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure in den Dampferzeugungskolben, läßt durch einen Hahntrichter 1 *ccm* einer 20%igen Alkalilösung in den Destillierkolben fließen, spült mit doppelt destilliertem Wasser nach und beschickt die Vorlage mit 2 *ccm* einer 0,01 n- oder 4 *ccm* einer 0,005 n-Schwefelsäure. Durch Erhitzen des Dampferzeugers treibt man nun 20—25 *ccm* Flüssigkeit in die Vorlage über (zweckmäßig isoliert man den Destillierkolben mit einer Watteschicht gegen Wärmeverlust) und bestimmt die unverbrauchte Säure durch Titration. Als Indikator setzt man 2 Tropfen einer Methylenblau-Methylrotlösung zu, die man durch Mischen von 100 *ccm* gesättigter alkoholischer Methylrotlösung und 3 *ccm* 1%iger wäßriger Methylenblaulösung bereitet. Die Einwage für die Stickstoffbestimmung, bei der die Ammoniakdestillation analog der Blindbestimmung ausgeführt wird, bemißt man je nach dem zu erwartenden Stickstoffgehalt.

Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

K. Fresenius.

Über Reduktion von 2-Naphthol-azoxylen haben W. Seaman, A. R. Norton und J. Hugonet[2]) gearbeitet. Sie haben den Farbstoff

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 220 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3958 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 464 (1940).

2-Naphthol-azoxylen (Oil Red XO oder F. D. und C. Red Nr. 32) in Dioxanlösung mit Hilfe von Zink und Salzsäure bequem reduziert, um das Verhältnis des gebundenen m-Xylidins im Farbstoff mittels der Analyse des wiedergewonnenen Xylidins zu bestimmen. *Vorschrift:* Man löst 10 *g* des 2-Naphthol-azoxylens in 100 *ccm* Dioxan in einem zweihalsigen 2 *l*-Kolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen ist, gibt 20 *g* Zinkstaub zu und erhitzt das Gemisch zum Kochen. Dann gibt man während des Kochens langsam unter gelegentlichem Umschütteln konz. Salzsäure zu, bis durch weiteren Säurezusatz kein weiteres Aufleuchten der Gelbfärbung mehr verursacht wird, und setzt das Kochen noch einige Minuten lang fort, wobei man im ganzen etwa 40 *ccm* Salzsäure verbraucht hat. Man kühlt nun die Mischung ab, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser, macht gegen Phenolphthalein mit einem Überschuß von 40%iger Kalilauge stark alkalisch und destilliert dann mit Dampf. Zuerst geht ein klares Destillat, hauptsächlich aus Dioxan und Wasser bestehend, über und dann folgt ein trübes Destillat aus dem Xylidin und einer alkalilöslichen Substanz. Man sammelt von Zeit zu Zeit eine kleine Probe des Destillats in einem Reagierzylinder, gibt einige Tropfen 20%iger Natronlauge zu und kühlt das Rohr in Eis ab. Das Xylidin ist sicher vollständig entfernt, wenn die Probeflüssigkeit im durchfallenden Licht klar erscheint. Eine leichte Trübung, die man gegen einen dunklen Hintergrund beobachten kann, ist ohne Bedeutung. Man sammelt gewöhnlich ein Gesamtvolumen von weniger als 1 *l* Destillat. Man macht das Destillat mit einem bedeutenden Überschuß von Schwefelsäure stark sauer (gegen Benzopurpurin 4 B-Indikatorpapier) und destilliert abermals mit Dampf, bis die Abwesenheit von Schlieren im oberen Teil des Kühlers die völlige Entfernung des Dioxans anzeigt. Man macht nun den Rückstand mit Natronlauge alkalisch und extrahiert das Xylidin einmal mit 100 *ccm* und dreimal mit 50 *ccm* Äther. Eine weitere Extraktion mit 50 *ccm* Äther soll dann nur noch wenige Milligramme Öl liefern, die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleiben, anderenfalls setzt man das Extrahieren fort. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mit kleinen Anteilen Wasser, bis die Waschwässer nicht länger gegen Phenolphthaleinpapier alkalisch sind. Man heizt nun ein 250 *ccm*-Becherglas auf einem Dampfbad in direkter Berührung mit dem Dampf, wischt es mit einem Tuch ab, läßt es offen abkühlen und wägt es. Dann heizt man das Becherglas direkt mit Dampf und gibt den Ätherextrakt in einigen Portionen zu, so daß man jede Portion erst bis zu kleinem Volumen verdampfen läßt, ehe man die nächste Portion zugibt. Durch diese rasche Verdampfung beschränkt man das Heraufkriechen des Öles bis zum Becherrand und den hierdurch entstehenden Verlust auf ein Mindestmaß. Analyse und Ausbeuteberechnung des wiedergewonnenen Xylidins: Man analysiert auf Gesamtamingehalt, indem man mit einem Überschuß von 0,1 n-Natriumnitritlösung in einer Stöpselflasche diazotiert, dann mit einem gemessenen Überschuß an 0,1 n-Natriumsulfanilatlösung behandelt und dann mit 0,1 n-Natriumnitritlösung zurücktitriert. Das wiedergewonnene Xylidin wird einen Diazotierungswert nahe bei 100% (zwischen

98 und 100%) Xylidin haben, wenn das Verfahren richtig ausgeführt worden ist. Die Ausbeuten an Xylidin (berechnet als 100% durch Diazotieren) werden zwischen 90 und 95% des theoretisch berechneten Wertes liegen. K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel. K. Fresenius.

Fette und Wachse. Für die Bestimmung der Acetylzahl von Triglyceriden beschreibt F. Hawke[1]) einen zweckmäßigen Kolben, der am Boden eine halbkugelige Ausbuchtung besitzt und mit einem eingeschliffenen Luftkühlrohr versehen ist. Zur Bestimmung der Acetylzahl acetyliert man 5 *ccm* Öl und versetzt dann mit 50 *ccm* destilliertem Wasser. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd kocht man das Gemisch 15 Min. und hebert das Sauerwasser ab. Die Auskochung mit Wasser wird noch zweimal wiederholt.

Zum Nachweis von Extraktionskakaoabfallfett macht H. Fincke[2]) Ausführungen. K. H. Bauer und L. Seber[3]) haben angegeben, daß die Bestimmung der Menge des Unverseifbaren in den zu prüfenden Fetten einen relativ empfindlichen und sicheren Nachweis des Extraktionsfettes erlaubt. Demgegenüber wird festgestellt, daß aus einem über 0,4% hinausgehenden Gehalt an Unverseifbarem allein nicht gefolgert werden kann, daß Extraktionskakaoabfallfett vorhanden ist. Zur weiteren Identifizierung wird eine Farbreaktion mit Salzsäure-Salpetersäure empfohlen, die nur auf Kakaoabfallfette anspricht, gelegentlich aber auch versagen kann, da die Fette chemisch nicht immer einheitlich sind.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Säurezahl der Fette wird von N. Kaminski[4]) angegeben. Zu ihrer Ausführung fügt man zu 10 *ccm* des zu untersuchenden Öles 50 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Kochsalzlösung, die auf Neutralität geprüft ist, sowie 5 Tropfen einer 10%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung. Unter häufigem Umschütteln titriert man das Öl mit einer Kalilauge, die je Kubikzentimeter 5 *mg* Hydroxyd enthält, auf Rosa. Liegen zur Untersuchung raffinierte Öle vor, so sind für die Titration 30 *ccm* Öl anzuwenden.

Zur Bewertung der bei der Wachsuntersuchung erhaltenen analytischen Daten gibt G. Buchner[5]) einen Beitrag. Die von A. v. Hübl[6]) angegebenen Kennzahlen für Wachse haben sich als nicht ausreichend erwiesen. Bei der Beurteilung der Wachse kann man unter der Voraussetzung, daß irgendwelche Zusätze nicht nachgewiesen werden

---

[1]) Journ. South. Afric. chem. Inst. **21**, 88 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2519 (1939). — [2]) Kazett. **27**, 365 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2519 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 183 (1939/40). — [4]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **13**, Nr. 2, 25 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1696 (1937). — [5]) Fette und Seifen **44**, 518 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **25**, 432 (1886).

können, nachfolgende Gruppen unterscheiden: 1. Wachse, deren analytische Zahlen sich in den normalen Grenzen bewegen; hierzu gehört normales, reines Wachs, also Bienenwachs. 2. Wachse mit stark abweichenden Zahlen und besonders stark erniedrigter Säurezahl. In diesem Fall kann indisches Gheddawachs vorliegen, das nicht von der Honigbiene Apis mellifica, sondern von anderen Apisarten wie z. B. Apis indica und florea geliefert wird. Seine Zusammensetzung weicht von der des Bienenwachses ab. 3. Wachse, deren Zahlen sich in etwas weiteren als den normalen Grenzen bewegen. 4. Bienenwachse, die einige Zeit auf 150° und höher erhitzt worden sind. Sie zeigen vollständig veränderte Zahlen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Mischungen von Bienenwachs mit anderen Stoffen, wie Paraffinen und Stearinsäure, durch die Art der Abkühlung der geschmolzenen Masse bei der Verarbeitung stellenweise Änderungen in der Zusammensetzung erleiden können. Selbst bei reinem Bienenwachs ist schnelleres oder langsameres Abkühlen des geschmolzenen Wachses von Bedeutung. L. Hänel.

Phenole. Untersuchungen über die Analyse von Phenolgemischen haben Th. Bahr und K. Wiedeking[1]) angestellt. Zur Überprüfung der Bestimmung des Carbolsäuregehaltes aus dem Erstarrungspunkt von Carbolsäure-Kresol-Gemischen an Hand der von F. Raschig[2]) empirisch aufgestellten Tabelle wurden je 8 *g* Carbolsäure mit je 2 *g* der einzelnen Kresole gemischt, geschmolzen und zum Erstarren gebracht. Aus den gefundenen Erstarrungspunkten ergibt sich nach F. Raschig ein zu niedriger Carbolsäuregehalt. Während 80% eingewogen waren, wurden nur etwa 77% gefunden. Bei Anwendung von 5 *g* Carbolsäure und 5 *g* Kresol waren die Abweichungen noch größer; es wurden bis zu 13,4% Carbolsäure zuviel gefunden. Bessere Werte erhält man, wenn man die Carbolsäure nicht mit den einzelnen Kresolen, sondern mit dem Gemisch der Kresole, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, mischt. Der gefundene Carbolsäuregehalt ist um so genauer, je mehr Carbolsäure in dem Gemisch vorliegt, sodaß es zweckmäßig ist, bei geringen Gehalten eine gewogene Menge Carbolsäure zuzugeben und dann erst den Erstarrungspunkt zu bestimmen.

Eine Nachprüfung der m-Kresolbestimmung nach F. Raschig[3]) mit Salpetersäure-Schwefelsäure bestätigte die Zuverlässigkeit der Methode. Wie jedoch schon F. Raschig angibt, versagt die Methode in Gegenwart von mehr als 10% Carbolsäure oder von Xylenolen.

Die nach dem D.R.P. 181288 ausgeführte Trennung von Carbolsäure und Kresol mit benzolsulfonsaurem Natrium ergab, daß bei geringer Verdünnung das ausfallende Kresol Carbolsäure enthält, während bei größerer Verdünnung die in Lösung bleibende Carbolsäure durch Kresol verunreinigt ist. In keinem Fall ist eine vollständige Trennung möglich.

[1]) Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **12**, 176 (1937). — [2]) Vgl. F. Fischer u. H. Gröppel, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **2**, 178 (1917); vgl. auch diese Ztschrft. **68**, 258 (1926). — Siehe auch W. Qvist, diese Ztschrft. **65**, 289 (1925); **68**, 256 (1926). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 496 (1901).

Immerhin ist damit eine Anreicherung des Kresols im unlöslichen Teil möglich und die weitere Aufarbeitung dadurch erleichtert.

Zum qualitativen Nachweis der drei Kresole ist die von L. Lederer[1]) vorgeschlagene und von W. Gluud und P. K. Breuer[2]) ausgearbeitete Methode auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Arylglykolsäuren und -salze gut geeignet, sofern nicht höhere Phenole den Trennungsgang stören. Die Ausbeuten betragen allerdings nur 40—60%. Durch die Methode von H. Brückner[3]) können sie auf 64—87% erhöht werden.

Besonders eingehend wurde die von F. Raschig[4]) aufgefundene und von H. Brückner erweiterte Trennung der Phenole über die Spaltung der Sulfosäuren untersucht. Durch Erhitzen von 10 *g* Phenol mit 12 *g* Schwefelsäure konnte bei 100° in 6 Stdn. eine Ausbeute an Sulfosäure bis zu 95% erreicht werden. Die Spaltung wird durch die Menge der vorhandenen Säure ungünstig beeinflußt. Nach den Versuchen nimmt die Zersetzung der Sulfosäuren einen breiteren Temperaturbereich ein als von Brückner angegeben wird, sodaß die getrennten Phenole nicht rein sind.

Bei Vergleichsversuchen über die Methode zur Bestimmung des Ölgehaltes in Phenolaten hat J. W. Wosnessenskaja[5]) festgestellt, daß genaue und reproduzierbare Werte nur nach der Extraktionsmethode mit Benzol bei folgender Arbeitsweise erhalten werden: Man extrahiert 150 *ccm* Phenolat mit 150 *ccm* Benzol und wäscht den Extrakt mit Natronlauge, um mitgelöstes Phenol auszuwaschen. Der Extrakt wird dann getrocknet, das Benzol abdestilliert und das zurückbleibende Öl gewogen. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Löslichkeitsgrades von Phenol und Öl in Benzol und Äther.

L. Hänel.

Asphalt, Bitumen. Betrachtungen über die Messung des flüchtigen Bitumens stellt R. E. Bollen[6]) an. Es ist bekannt, daß Bitumina, im besonderen die Rückstandsasphalte, beim Einbetten der Füllstoffe infolge der dazu notwendigen höheren Temperatur einen Teil der flüchtigen Bestandteile abgeben. Zur Bestimmung dieses Bitumenverlustes werden 500 *g* der Bitumen-Gesteinsmischung mit 350 *g* Wasser und 3 *g* Natriumcarbonat am Rückflußkühler 3 Stdn. erhitzt und die hierbei verdampften Bitumenanteile in einer Flüssigkeitsfalle des Rückflußkühlers gesondert aufgefangen und gewogen.

Zur quantitativen Bestimmung von Asphaltenen in Urteeren schlagen S. Je. Kossolapow und M. I. Jagnjatinski[7]) vor, eine kleine Teereinwage in wenig Benzol zu lösen und in einen Tropftrichter zu geben, der über einem Glasgefäß von 45 × 120 *mm* aufgestellt

[1]) D.R.P. 79514 (1894). — [2]) Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **2**, 236 (1917). — [3]) Diese Ztschrft. **75**, 289 (1928). — [4]) D.R.P. 114925 (1899); vgl. auch diese Ztschrft. **75**, 289 (1928). — [5]) Torf-Ind. (russ.) 1938, Nr. 5, 29; durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 565 (1939). — [6]) Eng. News-Rec. **121**, 107 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4014 (1938). — [7]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **6**, 557 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3267 (1937).

ist. Die Büchse kann mit einem Glasdeckel verschlossen werden und enthält eine Soxhletpatrone. Sowohl das Glasgefäß als auch die Patrone werden bis zu 12 *cm* Höhe mit Petroläther gefüllt; hierauf läßt man die Teerlösung tropfenweise in die Patrone fließen. Nachdem man über Nacht stehen gelassen hat, wird die Patrone herausgezogen und im Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert; anschließend wird sie bei 105° getrocknet und gewogen. Empfehlenswert ist es, statt einer zwei ineinandergesetzte Soxhletpatronen anzuwenden.

Einen Fehler bei der Anwendung der Standardmethode zur Bestimmung des Asphaltgehaltes in natürlich imprägniertem Kalkstein weist A. A. Ashworth[1]) nach. Extrahiert man bituminösen Kalkstein in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff, so werden 5% Bitumen mit einem Schmelzpunkt von 40° gefunden. Bei warmer Extraktion mit Trichloräthylen wurden 9,5% Bitumen ermittelt, wobei der Schmelzpunkt des extrahierten Stoffes nahe an 100° lag. Diese Unterschiede werden auf die absorptiven Eigenschaften des Kalksteins zurückgeführt. Eine Vorrichtung zur Extraktion von Asphaltgestein in kochendem Trichloräthylen soll für die Bestimmung des Bitumens möglichst gleichmäßige Bedingungen liefern.

Eine pyknometrische Methode zur Bestimmung des festen Teiles von Rohanthracen im Anthracenöl hat D. K. Below[2]) ausgearbeitet. Sie dient vorwiegend zur Untersuchung von Kreosot, das zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen dient und häufig 30—40% Rohanthracen enthält, das sich durch Lösen, Abpressen und ähnliche Verfahren nicht genau bestimmen läßt. Die neue pyknometrische Methode soll zur Bestimmung der flüssigen und festen Kreosotanteile dienen; hierzu wird die Dichte des flüssigen Anteils sowie des mit Petroläther ausgewaschenen festen Anteils ermittelt und aus der Dichte des Gesamtgemisches der Anthracenanteil berechnet. Nach dieser Methode läßt sich auch die Löslichkeit des festen Rohanthracens im Anthracenöl bei verschiedenen Temperaturen bestimmen, da festgestellt worden ist, daß das Anthracenöl bei 0° keine festen Anteile gelöst enthält. Zu diesem Zweck bestimmt man die Dichte des mit bestem Anthracen bei der Versuchstemperatur gesättigten Anthracenöls. Auf diese Weise wurde bei 15° eine Löslichkeit von 1,05% und bei 60° eine solche von 17,2—17,8% ermittelt.

L. Hänel.

Ungesättigte Verbindungen. Eine neue Reaktion auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Peroxyde, die E. L. Lederer[3]) beschreibt, beruht auf den Beobachtungen von E. Neyman-Pilat über das Verhalten von Schwermetallseifen in Lösungsmitteln, nach denen die Salze aus Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, und aliphatischen, aromatischen oder hydroaromatischen Carbon- bzw. Sulfonsäuren mit den meisten ungesättigten Verbindungen charakteristische Farbänderungen ergeben. Die Kobalt- und Mangansalze sind für

[1]) Journ. Inst. Petrol. Technologists **23**, 266 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3115 (1937). — [2]) Koks u. Chem. (russ.) **7**, Nr. 8, 51 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 503 (1938). — [3]) Angew. Chem. **50**, 881 (1937).

solche Farbreaktionen besonders gut geeignet. Die Empfindlichkeiten sind bisweilen sehr groß. Auch Löslichkeitsänderungen der entstehenden Reaktionsprodukte gegenüber dem Verhalten der Ausgangssalze werden angezeigt. Die Reaktion geht mit dem Auftreten von Peroxyden in den ungesättigten Verbindungen parallel. Die Versuche ergaben ferner, daß sich gelegentlich auch in gesättigten Verbindungen mehr oder minder große Mengen an Peroxyden als Verunreinigungen bilden. Die gleiche Reaktion dürfte auch den früher von anderen Autoren beschriebenen Erscheinungen an Quecksilbersalzen in wäßrigen bzw. methylalkoholischen Lösungen zugrunde liegen. Die Reaktion der Silbersalze dagegen beruht auf einer Reduktion zu verschieden fein verteiltem metallischem Silber; die wechselnde Teilchengröße des Silbers ruft dann verschiedene Färbungen hervor. Die Manganreaktion könnte quantitativ zur Bestimmung von Peroxyden bzw. deren Entfernung verwendet werden. Die Silberreaktion, die auch auf geringe Mengen von Schwefel und Schwefelverbindungen anspricht, könnte zu deren Entfernung herangezogen werden.

Einem von H. P. Kaufmann[1]) zum Patent angemeldeten Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Dienverbindungen liegt die Erkenntnis zugrunde, daß sich die Reaktionen nach O. Diels und K. Alder[2]) zwischen Dienen und Carbonylverbindungen quantitativ gestalten und maßanalytisch verfolgen lassen. Als besonders geeignet erwies sich die Umsetzung der zu analysierenden Stoffe mit Maleinsäureanhydrid. Man erwärmt dazu die Komponenten in geeigneten Lösungsmitteln und titriert nach einer bestimmten Zeit das überschüssige Maleinsäureanhydrid zurück. Zur Bestimmung von Anthracen wurden 70 *mg* in Ampullen passender Größe eingewogen und mit 10 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von reinstem Maleinsäureanhydrid in Aceton versetzt; dann wurden sie zugeschmolzen und etwa 24 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Öffnen der Ampullen spült man den Inhalt quantitativ mit Wasser heraus, filtriert vom Niederschlag ab und titriert das unverbrauchte Maleinsäureanhydrid mit 0,1 n-Natronlauge zurück. Das Ergebnis entsprach genau der Einwage. Auf die gleiche Weise wurde β-Elaeostearintriglycerid bestimmt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird der Verbrauch an Maleinsäureanhydrid auf die äquivalente Menge Jod umgerechnet. Die Dienzahl gibt also an, wieviel Teile Maleinsäureanhydrid, berechnet auf die äquivalente Menge Jod, eine Dienverbindung addiert. Statt Maleinsäureanhydrid kann man mit Erfolg auch Citracon- und Itaconsäureanhydrid oder Acetondicarbonsäure verwenden. L. Hänel.

Photographie. Über die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit haben A. F. Bürki und U. Ostwalt[3]) Untersuchungen angestellt. Um den Mechanismus des Entwicklungsvorganges einer systematischen Untersuchung zugänglich zu machen, werden Entwicklerlösungen verwendet,

[1]) D.R.P. 659598 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 465 (1933). — [3]) Helv. Chimica Acta **22**, 30 (1939).

die lediglich Entwicklersubstanz, Natriumsulfit und Alkali enthalten. Für alle Versuchsreihen werden die gleichen Konzentrationen verwendet, nur die Alkalimenge wird variiert. Auch alle anderen Bedingungen, wie Entwicklertemperatur, Flüssigkeitsmenge und Aufnahmematerial waren bei allen Versuchen die gleichen. Auf den Zusatz von Kaliumbromid oder anderen schleierverhindernden Substanzen wurde verzichtet.

Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration erfolgte nach der potentiometrischen Methode. Zur Spannungsmessung diente ein Kompensationsapparat, das „Pehari“[1]), das mit einem sehr empfindlichen Zeigergalvanometer ausgestattet ist und sowohl eine Ablesung des Potentials in Millivolt als auch auf besonders abdeckbaren, für eine Temperatur von 18° geeichten Skalen direkt den p_H-Wert für Wasserstoff- und Chinhydronelektroden abzulesen erlaubt. Als Meßelektrode wurde in allen Fällen die gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Gearbeitet wurde mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode sowie mit der Antimonelektrode, bei deren Verwendung durch die Maßflüssigkeit mittels einer möglichst konstant eingestellten Wasserstrahlpumpe Luft gesaugt wird, und mit der Glaselektrode aus Jenaer Glas 4073 III.

Als Lichtquelle diente die von A. F. Bürki und V. R. Pfrunder[2]) angegebene Einrichtung. Als Keil wurde ein Eder-Hecht-Graukeil[3]) mit der Keilkonstanten 0.4 verwendet. Zur Bestimmung der Gradation wurde ein Apparat nach E. Goldberg[4]) gebraucht. Alle zur Verwendung gelangenden Chemikalien wurden pro analysi oder, wenn dies nicht möglich war, reinst gewählt.

Die Versuche zeigten, daß sich mit der Wasserstoffelektrode keine reproduzierbaren Resultate erzielen lassen. Es wurde festgestellt, daß bei p_H-Bestimmungen in sulfithaltigen Entwicklerlösungen Vergiftungserscheinungen der Wasserstoffelektrode auftreten, die einwandfreie Messungen unmöglich machen. Für das Arbeiten mit der Antimonelektrode wurde eine Eichkurve hergestellt, indem für verschiedene Pufferlösungen, deren p_H-Wert vorher mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode bestimmt worden war, die Potentialeinstellung der Antimonelektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei einer Temperatur von 18° beobachtet und dann der p_H-Wert als Funktion des in mVolt abgelesenen Potentials aufgetragen wurde. Diese Eichkurve verläuft bemerkenswert gerade und gibt zwischen den p_H-Werten 6 und 12 für die Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration um eine Zehnerpotenz eine Potentialänderung von 55,25 mVolt. Die Messungen zeigten, daß Oxysäuren und auch mehrwertige o-ständige Phenole falsche Resultate ergaben. Während Hydrochinon für die Antimon- und die Glaselektrode gleiche Werte lieferte, ergaben sich z. B. bei Brenzcatechin außerordentlich große Differenzen, die auf die Bildung unlöslicher Antimonverbindungen zurückzuführen sind.

[1]) Hersteller: Hartmann u. Braun A.-G. (Frankfurt a. M.); vgl. diese Ztschrft. **121**, 281 (1941). — [2]) Helv. Chimica Acta **13**, 237 (1930). — [3]) Hersteller: Herlango, Wien. — [4]) Der Aufbau des photographischen Bildes, 2. Aufl. (1925).

Diese und die Schwierigkeiten, die bei der Anwendung der Wasserstoffelektrode auftreten, werden durch die Verwendung der Glaselektrode beseitigt. Es wurde wiederum eine Eichkurve aufgestellt, die bis zu einem p_H-Wert 12 einen linearen Anstieg zeigt.

Bei allen alkalischen Entwicklerlösungen besteht die Möglichkeit, daß durch Oxydation und Kohlendioxydaufnahme aus der Luft p_H-Veränderungen eintreten. Es wurde deshalb bei den p_H-Messungen nur eine Genauigkeit von $\pm$ 0,05 angestrebt. Bei der Bestimmung des p_H-Wertes der Pufferlösungen mit der Wasserstoffelektrode wurde eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,02 erreicht.

Die für die Entwicklungsversuche verwendeten Entwicklerlösungen enthielten in 500 *ccm* Wasser 0,2 Mol wasserfreies Natriumsulfit und 0,1 Mol Entwicklersubstanz; als solche dienten Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol. Zum Gebrauch wurden 50 *ccm* dieser Lösungen mit einer genau bekannten Menge der Alkalilösungen vereinigt und auf 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Die Entwicklung wurde bei hellem roten Licht durchgeführt, so daß eine einwandfreie Beobachtung der ersten Bildspuren möglich war. Die Entwicklungsgeschwindigkeit, das ist die Zeit zwischen dem Eintauchen der Probestreifen in den Entwickler und dem Erscheinen der ersten Bildspuren, wurde mit der Stoppuhr gemessen; ihr reziproker Wert wurde ausgewertet.

Die Versuche ergaben, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit eine Funktion der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Entwicklerlösung ist. Bei gleichem p_H-Wert können sich die verschiedenen Alkalien in der Entwicklerlösung vertreten. Bei Hydrochinon gilt dies, im Gegensatz zu Brenzcatechin und Pyrogallol, mit der Einschränkung, daß sich nur die Hydroxyde einerseits und die Carbonate andrerseits untereinander ersetzen können. Das Trinatriumphosphat ergibt infolge seiner die Gelatine gerbenden Eigenschaften langsamer arbeitende Entwickler. Die Watkinsschen Entwicklungsfaktoren wurden als richtig erkannt; sie wurden für Brenzcatechin = 10 und für Hydrochinon = 5 bestätigt. Der Faktor für Pyrogallol wurde zu 8 ermittelt. Die Entwicklungsgeschwindigkeiten bei gleichem p_H-Wert folgen der Reihe: Hydrochinon — Brenzcatechin — Pyrogallol und gehen mit der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten parallel. Die drei Entwicklersubstanzen entwickeln bereits in sulfithaltiger Lösung ohne Alkalizusatz, was durch hydrolytische Spaltung des Natriumsulfits und Bildung von Phenolaten erklärt wird.

Versuche über die Verwendungsmöglichkeit von Pyrogallol-Sulfitlösungen als langsame Entwickler zeigten, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit von der Temperatur stark beeinflußt wird; das $\gamma\,\infty$ wächst mit steigender Temperatur linear. Ein Zusatz von Kaliummetabisulfit setzt den p_H-Wert der Lösung weiter herab. Die relative Entwicklungsgeschwindigkeit fügt sich in das allgemeine Bild ein.

Eine Methode zur photographischen Pyrometrie im kurzwelligen Licht hat P. Libessart[1]) beschrieben. Sie soll dazu dienen,

[1]) Congr. int. Photogr. sci. appl. Procès Verbaux, Rapports, Mém. **9**, 762 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 816 (1937).

die Höchsttemperatur bei Verbrennungsprozessen an schwer zugänglichen Stellen zu bestimmen. Zur Messung der Verbrennungstemperatur von Schießpulver im geschlossenen Gefäß wird z. B. ein langes und schmales Spektrum mittels eines Spektrographen von hoher Lichtstärke und großer Dispersion auf einen Film aufgezeichnet, der auf einer Trommel von bekannter Umdrehungszahl befestigt ist. Diese Anordnung ermöglicht es, eine Zeitbestimmung von etwa 0,00001 Sek. auszuführen. Die Versuche ergaben für Schießpulver eine maximale Verbrennungstemperatur von 4230°. L. Hänel.

Dampfkesselbetrieb. Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffes im Kesselspeisewasser geben A. H. White, C. H. Leland und D. W. Button[1]) einen Beitrag. Sie stellen fest, daß sich für den störenden Einfluß von Eisen, Nitrit und organischen Substanzen durch geeignete Titration von Blindproben keine sicheren Korrekturen ermitteln lassen. Zur Ausschaltung aller Störungen durch nichtflüchtige Stoffe destilliert man, unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre, von 1 *l* etwa 100 *ccm* ab und führt im Destillat unter Berücksichtigung der in der gleichen Apparatur ermittelten Korrekturen für den Chemikalienzusatz eine Sauerstoffbestimmung aus. Bei elektrometrischer Ermittlung des Endpunktes mit Kalomelbezugselektrode und Platinblechindikator wird der Thiosulfatverbrauch durch höhere Acidität gesteigert: man darf deshalb nur so viel Säure zusetzen, daß der Manganniederschlag eben gelöst wird, und muß dann die Titration ohne längere Berührung mit Luft rasch zu Ende führen. Bei Einstellung von der Jodseite her geben 0,04 *ccm* einer 0,002 n-Thiosulfatlösung einen Potentialabfall von 25 bis 35 mVolt; in der mit Wasserstoff gesättigten Destillationsprobe wird sogar eine völlige Umkehrung des Potentials gefunden, so daß man in 1 *l*-Proben eine Empfindlichkeit bis 0,002 *ccm* Sauerstoff erzielen kann.

R. C. Ulmer[2]) nimmt die Bestimmung von magnetischem Eisenoxyd, dessen Bildung als Maß der in Dampfkesseln und Dampfüberhitzern stattfindenden Korrosion gilt, in Anlehnung an eine Methode von S. G. Clarke[3]) für die Bestimmung von EisenIII-oxyd vor. Da die Verwendung hoher Drucke und hoher Temperaturen noch ständig zunimmt, besteht für eine schnelle Messung der am Stahl von Dampfkesseln und Dampfüberhitzern stattfindenden Korrosion technisches Interesse. Die von Clarke angegebene Lösung aus 100 Teilen konz. Salzsäure, 2 Teilen Antimonoxyd und 5 Teilen ZinnII-chlorid wird auch zur Lösung des EisenII, III-oxyds verwendet, und zwar taucht man die korrodierten Stahlproben, die nach gründlicher mechanischer Reinigung mit Benzol gewaschen, getrocknet und gewogen worden sind, bei Zimmertemperatur in das kräftig gerührte Säurebad. Nach durchschnittlich 30 Min. sind die Stahlproben völlig blank. Sie werden nun mit destilliertem Wasser gewaschen, mit einer feinen Bürste gereinigt, nochmals gewaschen, getrocknet und gewogen. Bei dieser Behandlung wird das Metall kaum an-

[1]) Proc. Americ. Soc. Test. Mater. **36**, II, 697 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3930 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 24 (1938). — [3]) Trans. Electrochem. Soc. **69**, 140 (1936).

gegriffen. Aus mitgeteilten Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß Stahlproben von 50 *g* im Mittel nur 0,06 *g* leichter werden.

E. Seyb[1]) schlägt vor, die Alkalitätszahl im Kesselbetrieb einzuführen, da die Natronzahl[2]) in Gegenwart von Phosphat und Sulfit umständlich zu ermitteln ist. Die N-Alkalitätszahl ist der auf Natriumhydroxyd umgerechnete p_H-Wert, deren Richtwert für Kessel bis 25 at mit 400, bis 45 at mit 200 und über 45 at mit 50 $\pm$50% angegeben wird. L. Hänel.

Glas, Keramik, feuerfeste Materialien. Eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch hydrostatische Wägung in Pyknometern hat I. Je. Dudawski[3]) ausgearbeitet; sie dient zur Bestimmung der Dichte von feuerfesten und anderen keramischen Massen und ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Wasser zur Füllung der Pyknometer, wodurch gegenüber der Xylolmethode große Vorteile entstehen sollen.

Ein neues Meßinstrument für Tone und mineralische Staube wird von E. G. Richardson[4]) beschrieben. Es handelt sich um einen Sedimentationsapparat, der mit Photozelle und Galvanometer ausgestattet ist und der außer in der keramischen Industrie auch in der Landwirtschaft sowie im Wasser- und Bergbau angewendet werden kann.

M. Utida[5]) hat ein Prüfverfahren für Yamagata-Bentonite ausgearbeitet, das erlauben soll, natürliche Bentonite gütemäßig zu unterscheiden. Es beruht auf der Art der Quellung und der Formveränderung ursprünglich zylindrischer Probekörper aus natürlichem Bentonit.

In einer Arbeit „Versuch zur Bestimmung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Glas nach der Methode der radioaktiven Indikatoren" stellt W. G. Woano[6]) fest, daß es nicht möglich ist, den Verlauf des Angriffs feuchter Luft auf radiumhaltige Gläser durch Bestimmung der freigewordenen Menge an Radiumemanation zu verfolgen, da ein Teil der Emanation in dem an der Glasoberfläche sich bildenden Gel festgehalten wird.

Zur Analyse von gebranntem und gelöschtem Kalk versetzt I. Taranenko[7]) eine Einwage von 0,5—1 *g* mit 10 *ccm* Wasser und nach 3—5 Min. mit 30—50 *ccm* 0,5 n-Salzsäure; durch Erwärmen bis unterhalb des Siedepunktes wird die Analysensubstanz völlig gelöst, abgekühlt und gegen Methylorange mit 0,5 n-Natronlauge titriert. Man erhält so die Summe aus Calciumoxyd und Calciumcarbonat. Weitere 0,5—1 *g* der Probe bringt man in ein Rohr, das mit einem Glashahn versehen ist, und verbindet dieses mit einer Meßbürette, die gesättigte Natriumchlorid-

[1]) Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **18**, 209 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2575 (1937). — [2]) E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, II, S. 291 (1935). — [3]) Feuerfeste Mater. (russ.) **6**, 997 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 500 (1939). — [4]) Sands, Clays, Minerals **3**, 129 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4367 (1938). — [5]) Journ. Japan ceram. Ass. **45**, 800 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1852 (1938). — [6]) Opt.-mechan. Ind. (russ.) **7**, Nr. 4, 16 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2733 (1937). — [7]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 9, S. 34; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2636 (1938).

lösung enthält. Nun gibt man in das Glasrohr 8—10 *ccm* verdünnte Salzsäure und erhitzt zum Sieden. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung wird das Rohr mit verdünnter Salzsäure gefüllt und das Gas in der Bürette gemessen.

Zur chemischen Ermittlung der aktiven Bestandteile von totgebranntem Magnesit empfiehlt D. A. Kissin[1]) nach Überprüfung der bekannten Methoden folgendes Verfahren: Das zu prüfende Material wird mit einer 10%igen Rohrzuckerlösung versetzt und dann mit einer Ammoniumchloridlösung und einer Oxalsäurelösung bearbeitet. Die Dauer der Prüfung beträgt insgesamt 120 Stdn.

Eine Reihe von pyrometrischen Kegeln hat R. F. Rea[2]) entwickelt; sie messen die Temperatur unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit und bestehen aus Mischungen anorganischer Salze, die kongruent schmelzen. Für folgende drei Zweistoffsysteme: Magnesiumsulfat-Lithiumsulfat, Kaliumsulfat-Kaliumbromid und Natriumsulfat-Natriumbromid werden die Schmelzpunktswerte angegeben. Für die pyrometrischen Kegel kommen die Salze von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Aluminium und Beryllium in Frage; andere Metallsalze sind bei den Gebrauchsbedingungen nicht genügend beständig. Die Sulfate verhalten sich im Gebrauch am befriedigendsten, da sie kaum flüchtig sind und sich bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht zersetzen. Halogensalze befriedigen nur bei eutektischen Mischungen; für sich allein verwendet sind sie zu leicht flüchtig. Auch Carbonate sind nur in eutektischen Zusammensetzungen brauchbar, da sie sich bei ihrer Schmelztemperatur vorwiegend zersetzen. Im Bereich von 500 bis 1000° sind die meisten Phosphate, Borate und Silicate zu viscos. Die Viscosität solcher Schmelzen hängt von dem Gehalt an den Oxyden Phosphorpentoxyd, Bortrioxyd und Siliciumdioxyd ab. Die Temperaturmessungen mit solchen Mischungen anorganischer Salze können auch auf Temperaturen unter 500 und über 1000° ausgedehnt werden. Die Formung der pyrometrischen Kegel kann entweder durch Pressen der Pulvermischungen oder durch Gießen der Schmelzen erfolgen.

Die Methodik der Prüfung von Dinas auf Schlackenbeständigkeit ist Gegenstand einer Untersuchung von F. D. Starosstin[3]). Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das zur Prüfung von Dinas auf seine Eignung als feuerfestes Material für Martinöfen geeignet ist. Man läßt in einem elektrischen Ofen auf geformte Dinasziegel bei Temperaturen bis zu 1450° in gewissen Zeitabständen anteilweise eine basische Schlacke von 0.2—0,88 *mm* Korngröße fließen. Die Erhitzungsdauer beträgt insgesamt 5 Stdn. Es wurde gefunden, daß die Schlackenbeständigkeit des Dinasmaterials hauptsächlich von der Struktur des Scherbens abhängt. Die Widerstandsfähigkeit der Dinassteine nimmt mit steigender Dichte und mit der Erhöhung des Anteils zu. Es wird vorgeschlagen, diese

[1]) Feuerfeste Mater. (russ.) **5**, 870 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 500 (1939). — [2]) Journ. Amer. ceram. Soc. **21**, 98 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3517 (1938). — [3]) Feuerfeste Mater. (russ.) **5**, 678 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 382 (1938).

Methodik auch bei der Prüfung anderer feuerfester Materialien anzuwenden.

Die Anwendung spektrographischer Methoden in der Glasanalyse empfiehlt B. S. Cooper[1]). Er weist auf die Vorteile hin, welche die qualitativen oder auch die halbquantitativen spektralanalytischen Verfahren für die später durchzuführenden gravimetrischen Analysen sowie für die Prüfung auf die Vollständigkeit von Trennungsverfahren besitzen. Mit Hilfe von Vergleichsproben wurden direkte spektralanalytische Eisenbestimmungen ausgeführt. Stark färbende Elemente in Farbgläsern wie z. B. Gold, Kobalt, Chrom und Mangan lassen sich rasch ermitteln. Von großem Vorteil ist, daß sich auch sehr kleine Einschlüsse in Gläsern untersuchen lassen.

Über die Analyse technischer Produkte, die durch die Bearbeitung des Bauxits entstehen, hat U. Pelagatti[2]) gearbeitet. Zur bequemen und schnellen Überwachung der Anreicherung von Titan in den roten Schlämmen der Bauxitverarbeitung wird ein Verfahren beschrieben, das eine rasche Bestimmung des Titanoxyds neben EisenIII-oxyd und Aluminiumoxyd ermöglicht. Zu diesem Zweck wird 1 *g* Substanz nach dem Aufschließen in 250 *ccm* 5%iger Schwefelsäure gelöst. In 100 *ccm* dieser Lösung bestimmt man die Summe der drei Oxyde durch doppelte Fällung mit Ammoniak und Ammoniumchlorid. Die zweite Fällung wird dabei aus salzsaurer Lösung vorgenommen. In weiteren 100 *ccm* reduziert man das Eisen mit Schwefelwasserstoff zu EisenII-salz und titriert mit einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. In der gleichen Probe reduziert man das vierwertige Titan mit Zink und Salzsäure, filtriert und titriert den Titangehalt des Filtrats mit einer 0,1 n-Eisenalaunlösung gegen Ammoniumrhodanid als Indikator. Der Aluminiumgehalt ergibt sich aus der Differenz.

Einen Beitrag zur experimentellen Untersuchung der Plastizität von Tonen geben H. Cassan und A. Jourdain[3]), indem sie ein Verfahren ausarbeiteten, das es erlaubt, jeden Ton durch zwei mathematisch definierte Parameter zu kennzeichner. Das Verfahren beruht darauf, daß man auf einen Tonbrei durch einen Stempel einen Druck ausübt und den Druckwert mißt, der benötigt wird, um den Ton aus dem am Auslauf konisch geformten Zylinder austreten zu lassen. Der gemessene Wert ist für den gleichen Ton mit der gleichen Menge Anmachwasser konstant und ändert sich bei gleichem Ton mit verschiedenen Mengen Anmachwasser. Eine Reihe von verschiedenen Tonen wird empirisch nach ihrer mehr oder minder großen Plastizität klassifiziert; bei gleichbleibenden Wassermengen ändert sich bei der Untersuchung dieser Tone der erforderliche Druck in der gleichen Weise wie die Klassifizierung. Trägt man in einem Diagramm als Ordinate das Verhältnis:

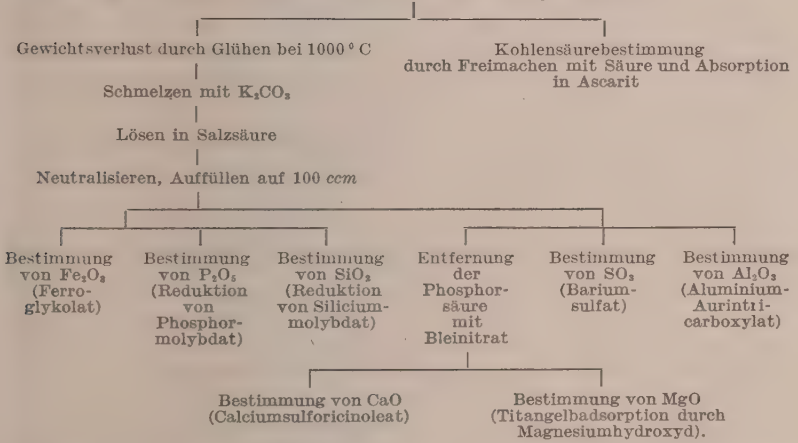
$$x = \text{Wassergewicht} : \text{Tongewicht}$$

[1]) Journ. Soc. Glass Technol. **20**, 352 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1066 (1937). — [2]) Chim. e Ind. **20**, 75 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3806 (1938). — [3]) Céram. (1) **40**, 117 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3645 (1937).

auf und als Abszisse den Preßluftdruck in *kg/ccm*, so liefert jeder Ton eine fortlaufende, gleichmäßige Kurve hyperbolischer Art. Selbst für untereinander sehr ähnliche Tone werden deutlich getrennte Kurven erhalten. Bei verschiedenen, nach ihrer Plastizität klassifizierten Tonen verhalten sich die Ordinaten der verschiedenen Kurven für den gleichen Wert von x wie die Größenordnung der Plastizität. L. Hänel.

Eine Analysenmethode für Kesselstein und Kesselschlamm schlagen F. K. Lindsay und R. G. Bielenberg[1]) vor: Die Verfasser legen in Anbetracht der großen Schwierigkeit, ein ganz entsprechendes Durchschnittsmuster eines Kesselsteins zu bekommen, aber in dem Bedürfnis, rasch ein Untersuchungsergebnis zu haben, größeres Gewicht auf eine Schnellmethode als auf höchste Genauigkeit. Sie verfahren nach folgendem Schema:

Das Muster wird gepulvert und bei 105° C getrocknet:



Die Bestimmungen werden in der Hauptsache mit Hilfe eines Phototesters durchgeführt.

Der Phototester (Abbildung im Original) beruht auf dem Prinzip, daß der Strom, der im Stromkreis fließt, proportional der Belichtung ist, die eine eingebaute photoelektrische Zelle empfängt. In den unten angegebenen Methoden wird entweder eine Fällung oder die Entwicklung einer Farbtiefe proportional der Menge des anwesenden Bestandteiles erhalten. Ihre Zunahme entspricht einer Abnahme des Lichtdurchgangs und dementsprechend der Stromerzeugung. Mit Hilfe von Standardlösungen kann man sich dann Schaulinien herstellen, die die Ablesungen am Mikroampèremeter gegen die prozentische Zusammensetzung aufgetragen zeigen. In allen Fällen wird die Farbe oder Trübung direkt in 17 *ccm*-Probeflaschen entwickelt, die sorgfältig für einheitlichen Lichtdurchgang ausgewählt worden sind. Als Stromquelle ist ein Akkumulator

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 460 (1940).

am meisten zu empfehlen, wenn das Gewicht keine Rolle spielt, sonst eine Blitzlichtbatterie oder Anschluß an einen Klingelleitungsumformer. In Serienschaltung mit der Stromquelle stehen eine 6—8 Volt-Wolframfadenlampe, ein Knebelausschalter und ein Widerstandsregler zum Ausgleich von Stromspannungsschwankungen und davon abhängigen Abweichungen des Mikroampèremeters von der Nullstellung. Die Strahlung der Lampe wird durch einen Schlitz gegen die elektrische Zelle gerichtet, die Prüfungsflasche zwischen diesen Schlitz und die photoelektrische Zelle gesetzt, die nach dem Sperrschichtsystem gebaut ist und in Serienschaltung mit dem Mikroampèremeter steht. Auf der Vorderseite der photoelektrischen Zelle ist noch ein Blaufilter angebracht. Das Ganze befindet sich in einem hölzernen Tragkasten, der noch Raum für zusätzliche Probeflaschen, Meßlinienblätter und eine begrenzte Anzahl von Reagenzien enthält. *Reagenzien* (alle chemisch rein): Wasserfreies Kaliumcarbonat; Salzsäure (1:39 und 1:19), 0.5%ige Natronlauge. „Fe-1-Reagens": Konz. Salzsäure 500 *ccm* + 500 *ccm* destilliertes Wasser. „Fe-2-Reagens": Thioglykolsäure. „Fe-5-Reagens": Konz. Ammoniak. „P-1-Reagens": 37,5 *g* Ammoniummolybdat in 600 *ccm* destilliertem Wasser lösen, 300 *ccm* konz. Schwefelsäure zusetzen, abkühlen lassen und zum Liter auffüllen. „P-2-Reagens" (1): 90 *g* Natriumbisulfit, in 800 *ccm* destilliertem Wasser gelöst. (2): 7 *g* wasserfreies Natriumsulfit in etwa 100 *ccm* destilliertem Wasser lösen, dazu 1,5 *g* 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure bis zur Lösung mischen, mit Lösung (1) vereinigen und mit destilliertem Wasser zum Liter auffüllen. „Si-1-Reagens": 75 *g* Ammoniummolybdat in 800 *ccm* Wasser lösen, 60 *ccm* konz. Schwefelsäure zusetzen, abkühlen und zum Liter auffüllen. „Si-2-Reagens": 430 *g* Natriumcitrat in destilliertem Wasser lösen und zum Liter auffüllen. „Si-3-Reagens" ebenso wie P-2-Reagens. „SO_4-1-Reagens": 500 *ccm* konz. Salzsäure + 500 *ccm* destilliertes Wasser. „SO_4-2-Reagens": $BaCl_2 . 2 H_2O$ (62—139-Maschensieb); Bleinitrat: 2%ige Lösung. „Ca-1-Reagens": 80 *g* Natriumsulforicinoleat in 896 *ccm* 0.1 n-Natronlauge lösen und zum Liter auffüllen. „Ca-2-Reagens": Lösen von 10 *g* Ölsäure in 1000 *ccm* denaturiertem Alkohol. „Mg-1-Reagens": Man löst 8,55 *g* Calciumcarbonat in Salzsäure, verdampft zur Trockne und füllt mit destilliertem Wasser zum Liter auf. „Mg-2-Reagens": Man löst 0,360 *g* Eastmans Titangelb in 1 *l* 50%igem Alkohol. „Mg-3-Reagens": Man löst 20 *g* Ätznatron in destilliertem Wasser und füllt zum Liter auf.

Standard-P_2O_5-Lösung zur Aluminiumoxydbestimmung: Man löst 1,915 *g* Monokaliumphosphat KH_2PO_4 in destilliertem Wasser und füllt zum Liter auf. 40 *ccm* dieser Lösung, zum Liter aufgefüllt, geben eine Lösung, die 0,04 *mg* P_2O_5 im Liter enthält (1 *ccm* ist gleichwertig 10% P_2O_5).

Standard-Fe_2O_3-Lösung zur Aluminiumoxydbestimmung: Man löst 0,1965 *g* krystallisiertes EisenII-ammoniumsulfat

$$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O$$

in 50 *ccm* destilliertem Wasser und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, erwärmt

die Lösung, setzt so lange Kaliumpermanganatlösung zu, bis das Eisen völlig oxydiert ist, und verdünnt auf 1 *l*; 1 *ccm* enthält 0,04 *mg* Fe_2O_3 (1 *ccm* entspricht 10% Fe_2O_3). „A-1-Reagens": Man löst 115 *g* krystallisiertes Ammoniumnitrat in etwa 800 *ccm* destillierten Wassers, gibt etwa 60 *ccm* konz. Salzsäure zu, sodaß man auf einen p_H-Wert von etwa 3,85 einstellt, und bringt das Endvolumen auf 1 *l*. „A-2-Reagens": Man löst 1,333 *g* Aurintricarboxylsäure in etwa 10 *ccm* Ammoniak, dampft auf dem Dampfbad zur Trockne ein, löst in destilliertem Wasser und füllt zum Liter auf. „A-3-Reagens": Man gibt 27 *ccm* konz. Ammoniak zu 1 *l* gesättigter Ammoniumcarbonatlösung. 2 *ccm* von A_1 und 1 *ccm* von A_3, zu 15 *ccm* mit destilliertem Wasser aufgefüllt, sollen den p_H-Wert 7,1 geben.

Verfahren. Arbeiten mit dem Phototester. Man stellt ihn so ein, daß der Messer auf 0 steht, wenn man das Licht eingeschaltet hat und ein Fläschchen mit destilliertem Wasser eingesetzt ist. Man setzt dann das zu untersuchende Muster ein, in dem die Färbung oder Trübung entwickelt worden ist, und liest ab. Wünscht man ein Teilmuster, so verdünnt man das Muster mit destilliertem Wasser und füllt erst völlig auf, ehe man die chemischen Reagenzien zusetzt.

Herstellung des Musters. Man verwandelt ein entsprechendes Muster durch Mahlen in ein sehr feines Pulver, da bei der Kleinheit der anzuwendenden Probe eine sorgfältige gleichförmige Beschaffenheit nur durch völliges Feinmahlen erreicht werden kann. Die Feuchtigkeitsbestimmung wird bei 105° C ausgeführt, ehe man die Analysenmuster einwägt, so daß alle Bestimmungen auf Trockenbasis bezogen werden. Man kann die Feuchtigkeit auf Wunsch durch Wägen vor und nach dem Trocknen bestimmen, aber eine solche Zahl ist gewöhnlich ohne Bedeutung. Organische und flüchtige Bestandteile: In einen vorher gewogenen Platintiegel wägt man genau 40 *mg* getrocknetes Material ab, bringt es in eine elektrisch geheizte Muffel oder über einen Brenner, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur von Tiegel und Inhalt nicht zu rasch steigt. Man heizt $^3/_4$ Stde. oder bis zum konstanten Gewicht auf 950—1000° C, läßt im Exsiccator abkühlen und wägt:

$$mg\ \frac{\text{Gesamtgewichtsverlust} \times 100}{40} = \%\ \text{Glühverlust.}$$

% Glühverlust — % CO_2 = % Verlust an organischer Substanz.

Nicht bei 105° C ausgetriebenes Hydratwasser wird in den Verlust an organischer Substanz eingerechnet. Herstellung eines Musters für besondere Untersuchungen: Man schmelzt das Muster mit 0,2 *g* (0,195—0,205 *g*) Kaliumcarbonat, wobei man Sorge trägt, daß das Muster völlig davon bedeckt wird, kühlt ab, stellt den Tiegel aufrecht in ein 150 *ccm*-Becherglas, löst in Salzsäure (1:39) und verdünnt mit kaltem destillierten Wasser. Man neutralisiert dann gegen Phenolphthaleinpapier mit 0,5 n-Natronlauge, hütet sich aber, das Muster mit Phenolphthalein zu verunreinigen. Gewöhnlich ist die Bildung einer Flockung ein Zeichen dafür, daß man sich dem Neutralpunkt nähert. Nun gibt man genügend

Salzsäure (1:19) zu, um eine etwa gebildete Flockung aufzulösen, vermeidet aber einen Säureüberschuß, führt in einen 100 *ccm*-Meßkolben (Kolben I) über und füllt auf, mischt gut, pipettiert ein einheitliches 10 *ccm*-Muster davon in einen zweiten Meßkolben (Kolben II) über und füllt auch diesen auf.

Eisenoxydbestimmung nach B. R. Burmester[1]): Man pipettiert 15 *ccm* aus Kolben II in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt 1 Tropfen Fe-1-Reagens und 1 Tropfen Fe-2-Reagens zu, mischt gut und gibt 1 Tropfen Fe-3-Reagens zu, mischt wieder und liest nach 2 Min. im Phototester ab. Man rechnet die Ablesung mit Hilfe der Eisenoxydschaulinie um und erhält so den %-Gehalt an Fe_2O_3. Phosphatbestimmung nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]): Man pipettiert 15 *ccm* aus Kolben II in eine 17 *ccm*-Probeflasche, setzt 0,5 *ccm* P-1- und dann 0,5 *ccm* P-2-Reagens zu, mischt gut durch Umschütteln und läßt 5 Min. stehen, um dann den Phototester abzulesen. Kieselsäurebestimmung nach B. R. Burmester[3]) bzw. W. Parri und G. Scotti[4]): Man pipettiert 10 *ccm* aus Kolben II in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt 1 *ccm* Si-1-Reagens zu, mischt und läßt 5 Min. stehen, gibt dann 2 *ccm* Si-2-Reagens zu, mischt abermals, gibt noch 0,5 *ccm* Si-3-Reagens zu und füllt dann mit destilliertem Wasser bis zum Halsansatz des Fläschchens auf, mischt und liest nach 1 Min. im Phototester ab. Man muß einen Blindversuch mit dem destillierten Wasser ausführen und eine entsprechende Berichtigung anbringen, wenn man Kieselsäure findet. Wenn die Schlußfarbe grün statt blau ist, so muß man das Si-3-Reagens erneuern. Sulfatbestimmung nach P. W. Boutwell und E. W. Toepfer[5]): Man pipettiert 15 *ccm* aus Kolben I in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt 1 *ccm* SO_4-1-Reagens und 0,15—0,3 *g* SO_4-2-Reagens zu, schüttelt gut um und läßt 5 Min. stehen, mischt abermals und liest sofort im Phototester ab. Calciumoxyd- und Magnesiumoxydbestimmungen: Man pipettiert aus Kolben I 12 *ccm* in ein 15 *ccm*-Zentrifugenrohr und gibt nach der Reihe unter jedesmaligem Umschütteln zu: 1 *ccm* 2%ige Bleinitratlösung, 1 Tropfen konz. Ammoniak und 2 *ccm* destilliertes Wasser und zentrifugiert mit 2500—3000 U/Min. 5 Min. lang oder so lange, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Calciumoxydbestimmung nach P. Rona und H. Kleinmann[6]): Man pipettiert aus dem Zentrifugenrohr 6,25 *ccm* der klaren überstehenden Flüssigkeit in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt 2 *ccm* Ca-1-Reagens und 1 *ccm* Ca-2-Reagens zu, füllt mit destilliertem Wasser bis zum Halsansatz des Fläschchens auf und mischt gut, worauf man nach 5 Min. im Phototester abliest. Magnesiumoxydbestimmung nach I. M. Kolthoff[7]): Man pipettiert aus dem Zentrifugenrohr 5 *ccm* der klaren überstehenden Flüssigkeit in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt 5 *ccm* destilliertes Wasser,

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **105**, 189 (1934). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925) — [3]) a. a. O. — [4]) Journ. pharm. Chim. **18**, 513 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 117 (1932). — [6]) Biochem. Ztschrft. **137**, 157 (1923); vgl. diese Ztschrft. **74**, 156 (1928). — [7]) Biochem. Ztschrft. **128**, 344 (1922).

1 *ccm* Mg-1- und 1 *ccm* Mg-2-Reagens zu, mischt gut, setzt 1 *ccm* Mg-3-Reagens zu, weiter destilliertes Wasser bis zum Halsansatz des Fläschchens und mischt abermals. Dann liest man nach 1 Min. im Phototester ab. Aluminiumoxydbestimmung nach L. P. Hammett und C. T. Sottery[1]): Man pipettiert 1 *ccm* aus Kolben I in eine 17 *ccm*-Probeflasche, gibt genügend P_2O_5-Lösung (1 *ccm* entspricht 10% P_2O_5) zu, um den Gesamt-P_2O_5-Gehalt im Muster auf 30% zu bringen; auch gibt man genügend Fe_2O_3-Lösung (1*ccm* entspricht 10% Ferrioxyd) zu, um den Gesamtferrioxydgehalt im Muster auf 15% zu bringen. Sollte entweder der %-Gehalt an Phosphorpentoxyd oder der %-Gehalt an Ferrioxyd im ursprünglichen Muster die angegebenen Werte (30% Phosphorpentoxyd oder 15% Ferrioxyd) überschreiten, so nimmt man das halbe Muster, d. h. 0,5 *ccm* aus Kolben I oder 5 *ccm* aus Kolben II. Zu dem Muster mit dem erforderlichen P_2O_5- und Fe_2O_3-Gehalt gibt man 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und genügend 0,5%ige Natronlauge, um

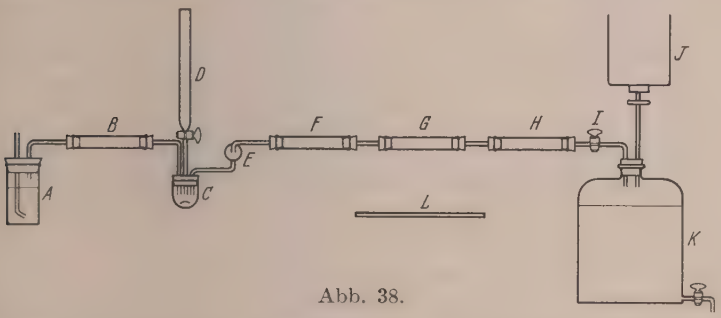


Abb. 38.

die Lösung schwach rosa zu färben, füllt mit destilliertem Wasser zu annähernd 10 *ccm* auf, gibt 2 *ccm* A-1-Reagens und 1 *ccm* A-2-Reagens zu, mischt wieder, läßt 10 Min. stehen, gibt weiter 1 *ccm* A-3-Reagens zu und füllt mit destilliertem Wasser bis zum Halsansatz des Fläschchens auf, mischt durch dreimaliges Umkehren des Fläschchens und liest sofort im Phototester ab. Die Kohlendioxydbestimmung führen die Verfasser mittels einer Abänderung der Methode von J. E. Underwood[2]) aus und bedienen sich dazu des in Abb. 38 dargestellten Apparates. A ist ein mit konz. Schwefelsäure gefüllter Blasenzähler, B ein Trockenröhrchen mit Natronkalk, C das Reaktionsgefäß mit dem Muster, D eine 10 *ccm*-Bürette mit Salzsäure (1:1) gefüllt, E ein Dampftropfenfänger, F ein mit Dehydrit gefülltes Trockenrohr, dessen Enden mit Glaswollepfropfen versehen sind, G ein Absorptionsrohr (10 *cm* lang, 8 *mm* Durchmesser, mit Ascarit gefüllt bis auf ein kleines Stückchen am Ausgangsende, das mit Dehydrit gefüllt ist), H ein kleines Trockenrohr mit Natronkalk, I ein Glashahn, J ein Wasserbehälter, K ein großer, mit Wasser gefüllter Aspirator (2 *l* Fassungsraum); L ist ein Glasrohr, das als Ersatz für G

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 142 (1925). — [2]) Ind. Eng. Chem. **18**, 1069 (1926); vgl. diese Ztschrft. **75**, 45 (1928).

eingesetzt werden kann. Alle Verbindungen müssen dicht schließen. Man verbindet mit kleinen Vakuumschlauchstücken und luftdichten Gummistopfen für die Dehydrit- und Ascaritrohre. Alle bleibenden Verbindungen kann man nötigenfalls durch Bestreichen mit Schellacklösung dichten. Man setzt zuerst an Stelle von Absorptionsrohr G zwischen F und H das Glasrohr L ein und spült bei eingesetztem Reaktionsgefäß C den Apparat durch Hindurchleiten eines Luftstromes 10 Min. lang mit der Geschwindigkeit von etwa drei Blasen je Sekunde aus. Man versieht dann das Absorptionsrohr G mit Stücken Gummischlauch, die Glasstabstöpsel enthalten und so beide Enden von G dicht abschließen, und wägt dann Rohr samt Stopfen. Man wägt ein 40 *mg*-Muster in ein anderes Reaktionsgefäß C, hört mit dem Saugen im Apparat auf, nimmt die Glasstabpfropfen aus dem Absorptionsrohr und setzt es in den Apparat ein, wie Abb. 38 zeigt, setzt 2 *ccm* kohlendioxydfreies destilliertes Wasser in das Reaktionsgefäß C zu und bringt es an seine Stelle. Dann führt man das Saugen wieder wie vorher durch und gibt nun tropfenweise 1,5 *ccm* Säure aus der Bürette zu. Man heizt darauf das Muster mittels eines Mikrobrenners fast bis zum Kochen, fährt mit dem Luftdurchleiten noch etwa 5 Min. fort und stellt dann das Saugen ein, nimmt das Absorptionsrohr G wieder heraus, verstopft es wie vorher mit den Glasstöpseln und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht dem Kohlendioxydgehalt. Der Dehydrit im Trockenrohr ist beim ersten Anzeigen von Feuchtigkeit auszuwechseln. Der Ascarit im Absorptionsrohr ist auszuwechseln, wenn mehr als $^1/_3$ davon weiß geworden ist. K. Fresenius.

Berichtigung.

Im Heft 11/12 des Bandes **122**, S. 398, muß die in Fußnote [1]) angegebene Seitenzahl **241** statt 214 heißen.

Über die quantitative Bestimmung des Zinks und des Cadmiums durch Fällung mit anthranilsaurem Natrium.

Von

H. Funk.

[Eingegangen am 29. November 1941.]

In einer früheren Arbeit[1]) konnte gezeigt werden, daß verschiedene zweiwertige Metalle, u. a. auch Zink und Cadmium, durch Fällung mit Natriumanthranilat bequem bestimmbar sind. Bei den beiden genannten Metallen werden nach Ch. Cimerman und P. Wenger[2]) sowie nach W. Prodinger[3]) leicht zu hohe Werte erhalten. Der Umstand, daß für Zink und Cadmium seinerzeit Fällung in der Kälte vorgeschlagen wurde, während die Bestimmung anderer Metalle (Kupfer, Nickel, Kobalt) in der Hitze ausgeführt wurde, ließ vermuten, daß durch geeignete Abänderung der Bestimmungsweise, insbesondere durch Fällung in der Hitze, der erwähnte Fehler zu vermeiden oder wenigstens zu verringern sein würde. Diesbezügliche Versuche, die Umstände halber hinausgeschoben werden mußten, bestätigten diese Vermutung.

Bestimmung des Zinks.

Die Zinksalzlösung, welche keine freie Säure enthalten darf und deren Volumen für 0,1 *g* Zink 150 *ccm* betragen soll, wird zum Sieden erhitzt und mit 20 *ccm* 3%iger Reagenslösung[4]) gefällt. Man nimmt von der Flamme, läßt 10—15 Min. stehen und filtriert dann durch einen Porzellanfiltertiegel. Die weitere Behandlung des Niederschlags ist die gleiche wie bei der ursprünglichen Arbeitsvorschrift, d. h. man wäscht kalt mit einer auf das 15—20fache verdünnten Reagenslösung und dann mit Alkohol aus und trocknet den Niederschlag bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz. Umrechnungsfaktor 0,1936.

Für die unten angeführten Analysen wurde eine Zinknitratlösung verwendet. Diese wurde erhalten durch Auflösen von 2,5000 *g* Zink (Kahlbaum p. a.) in verdünnter Salpetersäure, Verdampfen der überschüssigen Säure auf dem Wasserbad und Auffüllen auf 500 *ccm*. Die Kontrolle des Gehaltes der Lösung durch Eindampfen gemessener Proben und Verglühen zu Zinkoxyd bestätigte den aus der Einwage berechneten Wert.

---

[1]) H. Funk und M. Ditt, diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). — [2]) Mikrochemie **18**. 53 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 284 (1936). — [3]) Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse **37**. 2. Aufl., S. 32 (1939). — [4]) Betr. Herstellung der Reagenslösung vgl. H. Funk und M. Ditt, diese Ztschrft. **91**, 332 (1933).

Angewendete Menge Zn *g*	Gewogen Zn-Anthranilat *g*	Gefunden Zn *g*	Differenz *mg*
0,0500	0,2586	0,0501	+ 0,1
„	0,2579	0,0499	— 0,1
„	0,2580	0,0500	± 0,0
0,1000	0,5165	0,1000	± 0,0
„	0,5162	0,1000	± 0,0
„	0,5160	0,0999	— 0,1

Behandlung saurer Lösungen. Salpeter- oder salzsaure Lösungen werden auf dem Wasserbad bis auf wenige Tropfen, jedoch nicht bis zur Trockne eingedampft, schwefelsaure Lösungen auf dem Sandbad zur Trockne gebracht. Sodann nimmt man mit Wasser auf und verdünnt auf das vorgeschriebene Volumen. Nun gibt man einige Tropfen Methylrotlösung hinzu und, falls die Flüssigkeit rosa erscheint, tropfenweise verdünnte Sodalösung (3 *g* $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser) bis zum Umschlag nach Gelb. Hierzu sollen jedoch nur wenige Tropfen nötig sein. Einmehr erhitzt man zum Sieden und nimmt die Fällung in der oben beschriebenen Weise vor.

Es schien wahrscheinlich, daß sich die Anwesenheit von Alkali- und Ammoniumsalzen bei dieser Arbeitsweise stärker bemerkbar machen könnte als bei der früher beschriebenen. Die diesbezüglichen Versuche, welche in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben sind, zeigen, daß der Einfluß in der Reihenfolge $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ einerseits und NO_3', Cl', SO_4'' und CH_3COO' andererseits zunimmt.

Angewendete Menge Zn *g*	Zugefügt je 3 *g*	Gewogen Zn-Anthranilat *g*	Gefunden Zn *g*	Differenz *mg*
0,0500	KNO_3	0,2575	0,0499	— 0,1
„	$NaNO_3$	0,2575	0,0499	— 0,1
„	NH_4NO_3	0,2570	0,0498	— 0,2
„	KCl	0,2569	0,0498	— 0,2
„	NaCl	0,2553	0,0494	— 0,6
„	NH_4Cl	0,2517	0,0487	— 1,3
„	K_2SO_4	0,2546	0,0493	— 0,7
„	Na_2SO_4*)	0,2533	0,0491	— 0,9
„	$(NH_4)_2SO_4$	0,2490	0,0482	— 1,8
„	CH_3COOK	0,2472	0,0479	— 2,1
„	CH_3COONa*)	0,2441	0,0473	— 2,7

*) Angewendet 7 *g* $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ bzw. 5 *g* $CH_3COONa . 3\,H_2O$.

Bestimmung des Cadmiums.

Für eine Menge von 0,1 *g* Cadmium soll das Volumen der Lösung, welche keine freie Säure enthalten darf, 150 *ccm* und die Menge der zu verwendenden 3%igen Reagenslösung 25 *ccm* betragen. Die Fällung erfolgt bei Siedehitze. Man läßt bis zum völligen Erkalten, wenigstens aber 1 Stde., stehen und filtriert dann durch einen Porzellanfiltertiegel. Man wäscht den Niederschlag in der Kälte zunächst mit einer auf das 15—20fache verdünnten Reagenslösung und dann mit Alkohol aus und trocknet ihn bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz. Umrechnungsfaktor 0,2922.

Für die angeführten Analysen wurde eine Cadmiumsulfatlösung benutzt. Diese wurde erhalten durch Lösen von 5,7050 *g* $CdSO_4 . 8\,3\,H_2O$ (Kahlbaum p. a. mit Garantieschein) und Auffüllen auf 500 *ccm*. Wiederholte Kontrollbestimmungen als Sulfat ergaben übereinstimmend einen Gehalt von 0,0998 *g* Cadmium in 20 *ccm* dieser Lösung.

Angewendete Menge Cd	Gewogen Cd-Anthranilat	Gefunden Cd	Differenz
g	*g*	*g*	*mg*
0,0499	0,1707	0,0499	± 0,0
„	0,1708	0,0499	± 0,0
„	0,1708	0,0499	± 0,0
0,0998	0,3413	0,0997	— 0,1
„	0,3418	0,0999	+ 0,1
„	0,3416	0,0998	± 0,0

Behandlung saurer Lösungen. Saure Lösungen werden zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und verdünnt auf das vorgeschriebene Volumen. Sodann gibt man einige Tropfen Methylrotlösung zu und nötigenfalls verdünnte Sodalösung (3 *g* $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser) bis zum Umschlag nach Gelb. Hierzu sollen aber nur wenige Tropfen verbraucht werden. Schließlich erhitzt man zum Sieden und führt die Fällung in der oben beschriebenen Weise aus.

Wie aus der nachfolgenden Analysenaufstellung hervorgeht, macht sich die Anwesenheit von Alkali- und Ammoniumsalzen im allgemeinen in ähnlicher Weise bemerkbar wie bei der Bestimmung des Zinks. Eine Ausnahme machen die Chloride, welche die Abscheidung des Cadmiums weitgehend verhindern.

Angewendete Menge Cd *g*	Zugefügt je 3 *g*	Gewogen Cd-Anthranilat *g*	Gefunden Cd *g*	Differenz *mg*
0,0499	KNO_3	0,1708	0,0499	± 0,0
„	$NaNO_3$	0,1703	0,0498	— 0,1
„	NH_4NO_3	0,1706	0,0499	± 0,0
„	K_2SO_4	0,1698	0,0496	— 0,3
„	Na_2SO_4*)	0,1691	0,0494	— 0,5
„	$(NH_4)_2SO_4$	0,1674	0,0489	— 1,0
„	CH_3COOK	0,1616	0,0472	— 2,7
„	CH_3COONa*)	0,1581	0,0462	— 3,7
„	KCl	0,1480	0,0433	— 6,6
„	NaCl	0,1478	0,0432	— 6,7
„	NH_4Cl	0,1233	0,0360	— 13,9

*) Angewendet 7 *g* $Na_2SO_4.10\,H_2O$ bzw. 5 *g* $CH_3COONa.3\,H_2O$.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Maßanalytische Bestimmung von Blei-Ion als unlösliche Bleiverbindung unter Benutzung von Diphenylcarbazon als Indikator.

Von

Raluca Ripan.

[Eingegangen am 18. September 1941.]

In früheren Arbeiten habe ich bereits die Verwendbarkeit des Diphenylcarbazons als Indikator für die volumetrische Bestimmung derjenigen Kationen oder Anionen gezeigt, die mit ihm gefärbte Verbindungen bilden, und zwar bei argentometrischen Untersuchungen und bei der Bestimmung des Nickels. Bei den argentometrischen Bestimmungen[1]) spielt das Diphenylcarbazon die Rolle eines Adsorptionsindikators, was bei der besonders starken Adsorptionsfähigkeit der unlöslichen Silberverbindungen erklärlich ist. Bei der Nickelbestimmung ist das Diphenylcarbazon ein Farbstoffindikator[2]).

Seitdem durch die direkte Titrierung des Bleis mit dem „Orthochrom"-Indikator[3]) eine Adsorptionsfähigkeit der unlöslichen Bleiver-

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **117**, 326 (1939); **118**, 305 (1939/40). — [2]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **118**, 306 (1939/40). — [3]) Erna Brennecke, K. Fajans usw., Neuere maßanalytische Methoden. Die chemische Analyse **33**. S. 204 (1935).

bindungen ähnlich der der Silberverbindungen bekanntgeworden ist, hat man auch für die Bestimmung des Bleis eine Reihe von maßanalytischen Methoden mit Adsorptionsindikatoren ausgearbeitet[1]). Die Ähnlichkeit im Verhalten des Silbers und des Bleis hat mich veranlaßt, die Bedingungen einer volumetrischen Bleibestimmung mit Diphenylcarbazon als Indikator zu untersuchen.

Auch der von P. Cazeneuve[2]) zum Nachweis des Kupfers, des Quecksilbers, des Eisenoxyds und der Chromate empfohlene Indikator Diphenylcarbazid gibt mit Blei eine schwache Rotfärbung.

I. M. Kolthoff[3]) hat festgestellt, daß bei einer Bleikonzentration von 5 *mg* im Liter das Diphenylcarbazid eine schwache rote Färbung gibt. Ebenso nennen G. Gutzeit[4]) und L. Thiébaut[5]) auch das Blei unter denjenigen Kationen, die mit Diphenylcarbazid eine hellrote Farbe ergeben. K. H. Slotta und K. R. Jacobi[6]) vermuten, daß das Diphenylcarbazid zuerst oxydiert wird und als Diphenylcarbazon mit dem betreffenden Metall-Ion in Reaktion tritt. Es müßte also gleich sein, ob man Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon verwendet.

Reaktion des Bleis mit Diphenylcarbazid und mit Diphenylcarbazon.

Die Färbung des Diphenylcarbazids mit Blei-Ion ist nach unserer Feststellung zuerst schwach rot und wird erst nach längerem Stehen oder durch Kochen lebhafter. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion des Diphenylcarbazons empfindlicher, sie ist noch bei einer Konzentration von 1 *mg* Blei im Liter positiv, und zwar ist die Empfindlichkeit 10^{-6}; bei dieser Konzentration gibt das Diphenylcarbazid keine Färbung mehr. Es empfiehlt sich, der Lösung Natriumacetat zuzugeben, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion zunimmt.

Für die qualitative Analyse können beide Indikatoren verwendet werden, für die quantitative Analyse jedoch, bei der die Bestimmung rasch ausgeführt werden muß, ist nur das Diphenylcarbazon geeignet, und zwar aus folgenden drei Gründen:

1. Die Reaktion ist empfindlicher.
2. Die rote Färbung tritt auch in der Kälte sofort ein.
3. Die Farbe wird durch Zusatz von Natriumacetat intensiver.

Nachdem die Bedingungen gefunden waren, unter denen das Diphenylcarbazon — und nur dieses — als Indikator für Blei benutzt

[1]) R. Burstein, Ztschrft. f. anorg. Chem. **164**, 219 (1927); vgl. diese Ztschrft. **75**, 67 (1928). A. W. Wellings, Analyst **58**, 331 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 203 (1934) u. a. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**, 701 (1901); vgl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 427 (1924/25). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **82**, 177, 178 (1930). — [5]) Chem. Age **28**, 411 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 747 (1933). — [6]) Diese Ztschrft. **77**, 344 (1929).

werden kann, habe ich festzustellen versucht, welche Anionen bei diesen volumetrischen Bestimmungen als Reagens Verwendung finden können.

Ein solches Reagens muß einmal die allgemeinen, für die quantitative Bestimmung des Bleis und dann die für diesen speziellen Fall notwendigen Eigenschaften besitzen. Zu den allgemeinen Eigenschaften gehört vor allem die Fähigkeit, eine unlösliche oder undissoziierte Bleiverbindung zu bilden; zu den speziellen die quantitative Ausfällung des Bleis auch in Gegenwart von Ammoniumacetat und die Bildung der gefärbten Bleiverbindung des Indikators beim Äquivalenzpunkt.

Es wurden Versuche angestellt mit 13 Salzen, deren Anionen mit Blei unlösliche Salze bilden, und zwar mit:
$K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_2C_2O_4$, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, K_2SO_4, K_2SeO_4, Na_2WO_4, $(NH_4)_2MoO_4$, Na_3AsO_4, Na_2SeO_3, $Na_2S_2O_3$, NH_4F, KJO_3.
Nach ihrem Verhalten können sie in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Gute Reagenzien (fünf an der Zahl), mit denen das Blei mit Diphenylcarbazon bei Gegenwart von Ammoniumacetat direkt bestimmt werden kann:

$$K_4[Fe(CN)_6],\ Na_2C_2O_4,\ Na_2HPO_4,\ Na_2CO_3,\ Na_2WO_4.$$

2. Ebenfalls gute Reagenzien (zwei an der Zahl), mit denen die Bestimmung im alkoholischen Medium ausgeführt werden kann:

$$K_2SO_4,\ Na_2S_2O_3.$$

3. Salze (vier an der Zahl), bei denen die Rotfärbung stufenweise erfolgt:

$$Na_2SeO_3,\ Na_2SeO_4,\ NH_4F,\ KJO_3.$$

Ich habe versucht, auch bei diesen die Reaktion durch Hinzufügen von Natriumacetat empfindlicher zu machen, aber in diesem Fall erscheint die rote Färbung sofort, wenn die ersten Tropfen Bleinitratlösung zugegeben werden; danach sind Spuren des betreffenden Bleisalzes in Natriumacetat in Lösung gegangen.

4. Hierher gehört Na_3AsO_4; dieses Reagens führt nicht zu konstanten Verhältnissen.

5. $(NH_4)_2MoO_4$ ist ein Reagens, dessen Anion selber mit dem Indikator reagiert.

Es können also nur die in den Gruppen 1 und 2 angegebenen Reagenzien für die quantitative maßanalytische Bestimmung des Bleis mit Diphenylcarbazon als Indikator verwendet werden, und zwar:
$Na_4[Fe(CN_6)]$, $Na_2C_2O_4$, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, Na_2WO_4, K_2SO_4, $Na_2S_2O_3$.

In diesen Fällen kann das Problem auch umgekehrt werden, d. h. es können die betreffenden Anionen mit einem Bleisalz, speziell mit $Pb(NO_3)_2$, quantitativ bestimmt werden.

Bei der Bleibestimmung spielt das Diphenylcarbazon die Rolle eines Farbindikators. Der Äquivalenzpunkt wird durch Bildung einer be-

ständigen, löslichen, rotgefärbten Verbindung angezeigt, die von dem Niederschlag, der farblos bleibt, nicht adsorbiert wird. Denn die Bleiverbindungen haben zum Unterschied von Silberverbindungen eine schwache Adsorptionsfähigkeit.

Im folgenden werden die für jede Bestimmung geeigneten speziellen Bedingungen und das Verzeichnis der experimentellen Ergebnisse mitgeteilt. In einer späteren Arbeit sollen die Bedingungen der Bleibestimmung in Legierungen veröffentlicht werden.

Versuche.

Als bestes Reagens wird Kaliumferrocyanid empfohlen, das eine rasche und genaue Bleibestimmung nach dieser Methode ermöglicht.

1. Bleibestimmung mit Kaliumferrocyanid.

Zu 10—15 *ccm* einer 0,05 m-Ferrocyanidlösung, deren Titer mit $AgNO_3$-Lösung volumetrisch oder elektrometrisch bestimmt wurde, werden etwa dasselbe Volumen Wasser und 1 *ccm* einer alkoholischen 0,3%igen Diphenylcarbazonlösung zugegeben, dann gibt man so viel von einer gesättigten CH_3CO_2Na-Lösung zu, bis der Indikator eine alkalische Reaktion anzeigt (orange-rote Farbe). Es wird nun mit der zu analysierenden Bleilösung titriert; wenn das Blei nicht als Nitrat vorliegt, so wird es in dieses übergeführt, wobei ein Überschuß an Säure selbstverständlich zu vermeiden ist.

Während der Titration tritt die hellrote Farbe auf, die aber verschwindet, solange sich das unlösliche Bleisalz bildet. Wenn das Verschwinden der Farbe langsamer erfolgt, so wird noch 1 *ccm* Indikator zugegeben und unter Umrühren weiter titriert, wobei man das Verschwinden der Farbe abwartet. Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, erscheint die rote Farbe sehr klar. Nach dem Absetzen des Niederschlages ist die Lösung rot gefärbt und der Niederschlag farblos.

Mit derselben Genauigkeit wird — umgekehrt — Kaliumferrocyanid mit einer Bleinitratlösung unter ganz denselben Bedingungen titriert.

Die Bestimmung von Kaliumferrocyanid mit Silber-Ion und Diphenylcarbazon kann nicht ausgeführt werden, denn die violette Farbe erscheint vor dem Äquivalenzpunkt; außerdem ist die Lage des Umschlagpunktes schwankend, da sich vor dem Endprodukt $Ag_4[Fe(CN)_6]$ auch Zwischenverbindungen bilden.

2. Bestimmung mit Natriumoxalat.

Man arbeitet mit einer 0,1 m-Oxalatlösung, der man 1 *ccm* Indikatorlösung und 10 Tropfen einer in der Kälte gesättigten Natriumacetatlösung zugibt. Die zu analysierende Bleilösung kann Bleinitrat oder Bleiacetat enthalten und soll 0,1 molar sein. Mit dieser Lösung wird die Oxalatlösung titriert.

Während der Titration hat die Lösung eine rotgelbe Farbe; erst beim Äquivalenzpunkt bewirkt 1 Tropfen der Bleilösung das Erscheinen der charakteristischen hochroten Farbe, die nach kurzem Umrühren verschwindet, um bei dem nächsten Tropfen wieder zu erscheinen. Diese jetzt andauernde lebhafte Farbe bezeichnet den Endpunkt der Titration

3. Bestimmung mit Natriumcarbonat.

Die Carbonatlösung ist gleichfalls etwa 0,1 molar. Zuerst werden 2—3 Tropfen der Indikatorlösung zugegeben. Da die Reaktion stark alkalisch ist, färbt sich die Lösung orangerot. Es wird mit einer 0,1 oder 0,05 m-Bleinitratlösung titriert. In dem Maße, in dem die alkalische Reaktion infolge der Bildung des Bleicarbonatniederschlages abnimmt, verschwindet auch die orangerote Farbe. Kurz vor dem völligen Entfärben der Lösung werden 2 *ccm* Indikatorlösung zugegeben, dann wird die Titration langsamer und unter Umrühren weitergeführt.

Die schwach rotgelbe Farbe schlägt in Rot um. Dieses Umschlagen der Farbe erfolgt beim Äquivalenzpunkt mit großer Schärfe.

4. Bestimmung mit Dinatriumhydrogenphosphat.

Auch in diesem Fall wird eine 0,1 m-Lösung hergestellt. Man mißt 10—15 *ccm* davon ab, verdünnt sie wie gewöhnlich mit demselben Volumen Wasser und gibt 3—4 Tropfen Indikatorlösung hinzu. Die Lösung hat eine intensiv orangerote Farbe, wie in allen Fällen, in denen die Salze alkalisch reagieren. Es wird mit der Bleilösung, die nicht sauer reagieren darf, titriert. Die Lösung entfärbt sich in dem Maße, in dem sich das unlösliche Bleisalz bildet. Kurz vor dem völligen Verschwinden der Farbe werden 2 *ccm* Indikatorlösung und 20 Tropfen einer gesättigten Natriumacetatlösung hinzugegeben. Dann wird die Titration bis zum Erscheinen der roten Farbe fortgesetzt. Um das Erscheinen der roten Farbe besser zu erfassen, vergleicht man mit einer Gegenprobe, in der Blei als Phosphat unvollständig abgeschieden worden ist. Der Endpunkt ist nicht so leicht zu bestimmen wie in dem vorigen Fall, dennoch kann man nach einiger Übung gute und übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Es ist besser, mit wenig Substanz zu arbeiten (5—10 *ccm*); die Lösungen müssen aber molar sein.

5. Bestimmung mit Natriumwolframat.

Auch in diesem Falle wird mit einer 0,1 m-Wolframatlösung gearbeitet; die zu analysierende Bleilösung, die als Bleinitrat vorliegt, muß ebenfalls dieselbe Konzentration haben. Der Wolframatlösung werden einige Tropfen Indikatorlösung zugegeben, worauf sich die Lösung orange färbt. Dann wird mit Bleinitratlösung titriert. Auch in diesem Falle bewirkt die Bildung des unlöslichen Bleisalzes ein stufenweises Entfärben der Lösung. Sobald nach weiterer Titration vorübergehend eine rote

Farbe erscheint, gibt man 5—6 Tropfen Indikatorlösung und 8 bis 10 Tropfen gesättigte Natriumacetatlösung hinzu. Beim Äquivalenzpunkt erscheint nach dem Verschwinden der von der alkalischen Reaktion hervorgerufenen orangeroten Farbe die hellrote Farbe, die den Überschuß der Blei-Ionen in der Lösung anzeigt. Der Umschlag der Farbe ist scharf. Um den Umschlagspunkt noch genauer zu treffen, bedient man sich zum Vergleich einer Probe, in der das Wolframat nicht vollständig ausgeschieden ist.

6. Bestimmung mit Kaliumsulfat.

Es wird gleichfalls mit einer 0,1 m-Lösung gearbeitet. Aber zum Unterschied zu den bisherigen Bestimmungen wird die Titration im alkoholischen Medium ausgeführt. Der Kaliumsulfatlösung werden etwa 50% Alkohol zugegeben; wenn sich Kaliumsulfat ausscheidet, so gibt man noch tropfenweise Wasser bis zu dessen völliger Lösung hinzu. Man gibt dann 0,5 *ccm* Indikatorlösung zu und führt die Titration mit der Bleilösung aus. Bereits im Anfang der Titration erscheint die hellrote Farbe, die beim Umrühren (Schütteln) verschwindet. Je mehr sich die Titration dem Äquivalenzpunkt nähert, um so langsamer verschwindet diese Farbe, sodaß bei den letzten 2 bis 2½ *ccm* jedesmal nach Hinzufügen einer neuen Reagensmenge ein paar Minuten gewartet werden muß.

Die Titration kann in zweierlei Weise ausgeführt werden:

a) Es wird die ganze Zeit über, während der Titration und auch während des Abwartens umgerührt, so daß man den Farbenumschlag an der ganzen Masse (einschließlich des in der Lösung suspendierten farblosen Niederschlags) beobachtet.

b) Oder man läßt nach dem Umrühren den Niederschlag sich absetzen und vergleicht nur die Farbe der über dem farblosen Niederschlag befindlichen Lösung.

In beiden Fällen erfolgt das Ablesen des Äquivalenzpunktes mit großer Genauigkeit, wenn die hellrote Farbe nicht mehr verschwindet. Es wird empfohlen, nicht mit zu konzentrierten Lösungen zu arbeiten, da in diesen der Farbumschlag weniger scharf erfolgt.

7. Bestimmung mit Natriumthiosulfat.

Diese Titration ist sehr genau; sie wird ohne Zusatz von Natriumacetat ausgeführt, da dieses auf den Niederschlag lösend einwirkt. Zu der Thiosulfatlösung, die kurz vorher eingestellt worden ist, wird 1 *ccm* Indikatorlösung zugegeben und die Titration mit Bleinitratlösung ausgeführt. Bei den ersten Tropfen der Bleilösung erscheint die hellrote Farbe und die Lösung bleibt lange Zeit klar, bis Bleithiosulfat ausgefällt wird, wobei sich die Lösung entfärbt. Im Anfang der Titration, solange ein großer Überschuß von $Na_2S_2O_3$ vorhanden ist, bilden sich lösliche Salze vom Typus $Na_2S_2O_3 . PbS_2O_3$ (Pascal), erst nachher wird das Bleithiosulfat ausgefällt.

Tabelle.

Genommen 0,05 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	Genommen 0,1 m-$Na_2C_2O_4$-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	Genommen 0,1 m-Na_2CO_3-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	**Berechnet Pb** *g*
5,00	5,00	0,1036	–	–		5,00	5,00	0,1036	**0,1036**
5,00	5,02	0,1040	–	–	–	5,00	5,05	0,1042	—
10,00	10,00	0,2072	10,00	10,00	0,2072	10,00	10,00	0,2072	**0,2072**
10,00	10,05	0,2083	10,00	10,05	0,2083	10,00	10,05	0,2083	—
10,00	10,00	0,2072	10,00	10,05	0,2083	10,00	10,05	0,2083	—
10,00	10,00	0,2072	–	–	–	–	–	–	—
15,00	15,00	0,3109	10,00	10,10	0,2093	15,00	14,95	0,3098	**0,3109**
15,00	15,05	0,3118	10,00	10,05	0,2083	15,00	15,00	0,3109	–
15,00	15,00	0,3109	–	—	–	15,00	15,05	0,3118	–

Genommen 0,1 m-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	Genommen 0,1 m-Na_2WO_4-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	Genommen 0,1 m-K_2SO_4-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	**Berechnet Pb** *g*
10,00	10,04	0,2080	10,00	10,00	0,2072	10,00	10,00	0,2072	**0,2072**
10,00	10,00	0,2072	10,00	10,10	0,2093	10,00	10,00	0,2072	—
10,00	10,00	0,2072	10,00	10,05	0,2083	10,00	10,05	0,2083	—
15,00	10,00	0,2072	10,00	10,15	0,2103	–	–	–	—
15,00	14,95	0,3098	15,00	15,00	0,3109	15,00	15,05	0,3118	**0,3109**
15,00	15,00	0,3109	15,00	15,10	0,3128	15,00	14,93	0,3098	–
15,00	15,00	0,3109	15,00	15,05	0,3118	15,00	15,00	0,3109	–
—	—	—	—	—	—	15,00	15,00	0,3109	—

Genommen 0,1 m-Na_2HPO_4-Lösung *ccm*	Gebraucht 0,1 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Gefunden Pb *g*	Berechnet Pb *g*
10,00	15,07	0,3123	0,3109
10,00	15,07	0,3123	—
10,00	15,11	0,3131	—
10,00	15,00	0,3109	—
10,00	15,06	0,3121	—
10,00	15,00	0,3109	—

Beim Äquivalenzpunkt erscheint die hellrote, beständige Farbe.

Um die Bestimmungen empfindlicher zu gestalten, wird die Titration in alkoholischem Medium ausgeführt (40%); gegen Ende der Titration werden noch 5—7 Tropfen Indikatorlösung zugegeben. In dieser Weise wird das Erscheinen der hellroten Farbe ebenso leicht, aber mit mehr Genauigkeit beobachtet, als wenn ohne Alkohol gearbeitet wird. Die Farbe kann durch Hinzufügen von Natriumacetat nicht lebhafter gemacht werden, da dieses auf den Niederschlag lösend einwirkt.

8. Bestimmung mit Ammoniumfluorid, Kaliumjodat, Kaliumselenit. Natriumselenat.

Alle diese Reagenzien sind für die Bestimmung von Blei unter den bisherigen Bedingungen ungeeignet, weil der Farbenumschlag nur nach und nach erfolgt und nicht scharf ist. Auch im alkoholischen Medium vollzieht sich der Umschlag in gleicher Weise. Der Versuch, die Farbe — wie gewöhnlich — mit Natriumacetat lebhafter zu gestalten, ist daran gescheitert, daß in diesem Fall die rote Farbe im Anfang der Titration erscheint, da sich das entstehende Bleisalz in CH_3CO_2Na löst.

9. Bestimmung mit Natriumarsenat.

Wenn mit 0,1 m-Lösungen von Natriumarsenat und Bleinitrat gearbeitet wird, erhält man immer das folgende Verhältnis:

1 *ccm* Na_3AsO_4-Lösung: 0,7 *ccm* $Pb(NO_3)_2$-Lösung.

Wenn die Konzentration der Lösungen geändert wird, ändert sich auch das Verhältnis. Dieser Umstand ist bereits bekannt; es existieren zahlreiche Arbeiten über die Bleiorthoarsenate und ihre Bildung in wäßriger Lösung.

10. Bestimmung mit Ammoniummolybdat.

Da auch das MoO_4-Ion mit dem Indikator eine rotgefärbte Verbindung bildet, ist es als Reagens für diese Bestimmung ungeeignet.

Timisoara (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Über volumetrische Lösungen. Die schnelle und bequeme Herstellung der 0,1 n-Salzsäure und 0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1.000 im Laboratorium.

Von

E. Schulek und F. Szeghö.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königl. Ungar. Staatlichen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 19. September 1941.]

Die im analytischen Laboratorium gebrauchten Maßflüssigkeiten von streng bestimmter Normalität werden teils durch genaues Abwägen und Auflösen der berechneten Menge der sorgfältig vorbereiteten Grundsubstanzen auf ein bestimmtes Volumen hergestellt, teils müssen die Wirkungswerte, d. h. die Faktoren der nur grob auf gewisse Normalität eingestellten, volumetrischen Lösungen mit größter Sorgfalt nachträglich bestimmt werden. Im ersten Fall gelangen wir zu Lösungen mit dem Faktor 1.000, im zweiten Fall weichen die Faktoren mehr oder minder von der Zahl 1 ab.

Das Bestreben, Maßflüssigkeiten mit dem Faktor 1.000 herzustellen, hat nur dann einen Sinn, wenn die hergestellten Lösungen bei richtiger Handhabung titerbeständig sind.

Die Grundsubstanzen müssen — besonders, wenn die aus ihnen hergestellten Lösungen nachträglich nicht eingestellt werden — peinlichst auf ihre Reinheit untersucht, nötigenfalls entsprechend gereinigt werden. Als besonders zweckmäßig erschien es, die festen Grundsubstanzen „zur Analyse mit Garantieschein" umkrystallisiert und getrocknet einer quantitativen Prüfung in derselben Richtung, in der die daraus hergestellte Lösung gebraucht wird, zu unterwerfen. Stimmen die so erhaltenen Werte mit den berechneten überein, so ist die Grundsubstanz ohne Bedenken für die Herstellung der betreffenden volumetrischen Lösung zu gebrauchen.

Wird eine volumetrische Lösung in zwei Richtungen gebraucht, so ist es ratsam, die Grundsubstanz in beiden Richtungen einer quantitativen Prüfung zu unterziehen. So kann z. B. die 0.1 n-Salzsäure als eine Maßflüssigkeit der Alkalimetrie dienen, zugleich kann sie aber auch zur Einstellung einer Silberlösung herangezogen werden. Auch die qualitative Prüfung der Grundsubstanz richtet sich immer nach der späteren Anwendung der daraus hergestellten volumetrischen Lösung.

Es gibt wohl Fälle, in denen die volumetrische Lösung aus einer nicht analysenreinen Grundsubstanz (z. B. technischem CerIV-oxyd) in An-

betracht ihres genau bestimmten Wirkungswertes hergestellt wird. Dieser Umstand muß aber bei der quantitativen Arbeit eben im Hinblick auf die möglichen Verunreinigungen beachtet werden.

Es ist vorteilhaft, sich eine größere Menge Grundsubstanz vorzubereiten, damit dem allerdings lästigen, öfteren Vorbereiten und Prüfen vorgebeugt wird. Die gereinigte und geprüfte Substanz wird vorteilhaft — wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen — in kleineren, mit gut passenden Korken verschlossenen, enghalsigen Flaschen aufbewahrt; sie steht dann ohne vorherige Prüfung zur sofortigen Herstellung der Lösungen zur Verfügung.

Sind die Substanzen, aus denen volumetrische Lösungen hergestellt werden sollen, wie z. B. Salzsäure und Schwefelsäure, destillierbar, so werden sie durch Destillation aus einer die Reinheit des Destillates sichernden geeigneten Apparatur gereinigt. Nach sorgfältigem Einstellen mit Hilfe von geeigneten, einwandfreien Methoden können nun die aus diesen „Grundsubstanzen" bereiteten Stammlösungen nach den im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen mehrere Jahre hindurch unverändert aufbewahrt werden. Somit kann das Problem der schnellen Herstellung der volumetrischen Salzsäure und Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000 als beruhigend gelöst betrachtet werden. Es konnte auch der zeitraubenden und immer wiederkehrenden Titerbestimmung dieser Säuren vorgebeugt werden.

Im Zusammenhang mit diesen Problemen hielten wir es für angezeigt, unsere Erfahrungen mit Herstellung und Aufbewahrung der in unserem Institut am meisten gebrauchten, in Vorrat gehaltenen volumetrischen Lösungen auch zu besprechen.

Wird das Herstellen einer Maßflüssigkeit mit dem Faktor 1,000 angestrebt, so sind geprüfte bzw. korrigierte Gewichte und Meßkolben nötig.

Die Korrekturwerte der Gewichte werden wie üblich bestimmt; wir möchten nur an dieser Stelle die Aufmerksamkeit auf eine besonders praktische tabellarische Zusammenstellung der korrigierten Werte von den geprüften Gewichten lenken, die von Herrn Dr. Z. v. Somogyi auf Veranlassung von E. Schulek ausgearbeitet worden ist.

Aus praktischen Gründen sind die korrigierten Werte in zwei Tabellen zusammengefaßt. Die eine Tabelle enthält die Grammgewichte von 0 bis 200 *g* (wenn der Gewichtssatz bis zu 200 *g* reicht); die zweite Tabelle ist für die Zentigrammbruchteile des Grammes bestimmt und reicht von 0,0 bis zu 1,00 *g*.

Die Tabelle 1 (S. 254) setzt sich in vertikaler Richtung aus 10. mit den Ziffern 0 –9 bezeichneten und aus 21 horizontalen Spalten zusammen, die der Reihe nach mit 0, 10, 20, 30...200 bezeichnet sind.

Tabelle I.

	Gramm									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,00000	1,00000	1,99995	2,99994	4,00014	4,9998	5,99987	6,99982	7,99981	9,00001
10	9,99981	10,99981	11,99976	12,99975	13,99996	14,99968	15,99968	16,99963	17,99962	18,99982
20	19,99922	20,99922	21,99917	22,99916	23,99936	24,99909	25,99909	26,99904	27,99903	28,99923
30	29,99903	30,99903	31,99898	32,99897	33,99917	34,99890	35,99890	36,99885	37,99884	38,99904
40	39,99889	40,99889	41,99884	42,99883	43,99903	44,99876	45,99876	46,99871	47,99870	48,99890
50	49,99880	50,99880	51,99875	52,99874	53,99894	54,99867	55,99867	56,99862	57,99861	58,99881
60	59,99861	60,99861	61,99856	62,99855	63,99875	64,99848	65,99848	66,99842	67,99842	68,99862
70	69,99802	70,99802	71,99797	72,99796	73,99816	74,99789	75,99789	76,99784	77,99783	78,99803
80	79,99783	80,99783	81,99778	82,99777	83,99797	84,99770	85,99770	86,99765	87,99764	88,99784
90	89,99769	90,99769	91,99764	92,99763	93,99783	94,99756	95,99756	96,99751	97,99750	98,99770
100	99,99340	100,99340	101,99335	102,99334	103,99354	104,99327	105,99327	106,99322	107,99321	108,99341
110	109,99321	110,99321	111,99316	112,99315	113,99335	114,99308	115,99308	116,99303	117,99302	118,99322
120	119,99262	120,99262	121,99257	122,99256	123,99276	124,99249	125,99249	126,99244	127,99243	128,99263
130	129,99243	130,99243	131,99238	132,99237	133,99257	134,99230	135,99230	136,99225	137,99224	138,99244
140	139,99229	140,99229	141,99224	142,99223	143,99243	144,99216	145,99216	146,99211	147,99210	148,99230
150	149,99220	150,99220	151,99215	152,99214	153,99234	154,99207	155,99207	156,99202	157,99201	158,99221
160	159,99201	160,99201	161,99196	162,99195	163,99215	164,99188	165,99188	166,99182	167,99182	168,99202
170	169,99142	170,99142	171,99137	172,99136	173,99156	174,99129	175,99129	176,99124	177,99123	178,99143
180	179,99123	180,99123	181,99118	182,99117	183,99137	184,99110	185,99110	186,99105	187,99104	188,99124
190	189,99109	190,99109	191,99104	192,99103	193,99123	194,99096	195,99096	196,99091	197,99090	198,99110
200	199,99100	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Tab. II (S. 256) hat 10 vertikale (0,00. 0,01. 0,02 . . . 0,09) und 11 horizontale (0,0. 0,10. 0,20 . . . 1,00) Spalten. Die in den einzelnen Quadraten befindlichen Zahlen stellen die korrigierten und auf luftleeren Raum bezogenen Gewichte dar. Der Gebrauch der Tabelle ergibt sich aus folgendem: Auf der Waagschale befindet sich ein Gewicht mit dem Nennwert von 46,37 *g*. Man nimmt aus der Tabelle I den in dem horizontal mit 40 und vertikal mit 6 bestimmten Quadrat befindlichen Wert und addiert zu diesem den Wert aus der Tabelle II, definiert durch die Spalten 30 und 7. Es wird natürlich vorausgesetzt, daß die Gewichte beim Wägen immer streng nach der Reihenfolge: 1*, 2, 2 — 1*, 2 — 1* — 1**, 5, 5 — 1* . . . usw. auf die Waagschale gelegt werden[1]).

Die Meßkolben werden wie üblich geprüft. Nur die Prüfung bzw. Eichung des 5 *l*-Meßkolbens bereitet gewisse Schwierigkeiten in einem einfacher ausgestatteten chemischen Laboratorium. Dies kann aber auf die Weise beseitigt werden, daß man die auf 5 *l* berechnete Menge einer peinlichst geprüften Grundsubstanz genau abwägt, in destilliertem Wasser von 20° C auflöst und die Lösung bis zur Marke ergänzt. Man bestimmt nun den Faktor der Maßflüssigkeit gravimetrisch oder mit Hilfe einer Gewichtsbürette (Abb. 40, S. 259) titrimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,05%. Aus diesem Faktor läßt sich der Fehler des Kolbens berechnen, der dann in der späteren Arbeit, d. h. bei der Herstellung der volumetrischen Lösungen berücksichtigt werden muß.

Manchmal werden die Maßflüssigkeiten geringerer Normalität aus den stärkeren hergestellt. In diesen Fällen bedienen wir uns der Pipetten mit Glashahn nach L. W. Winkler[2]), die das genaue Abmessen bestimmter Volumina ermöglichen.

In unserem Laboratorium werden folgende Maßflüssigkeiten mit dem Faktor 1.000 zu je 5 *l* bzw. 2 *l* vorrätig gehalten:

0,1 n-Salzsäure, 0,02 n-Schwefelsäure, 0,1 n- bzw. 0,01 n-Silbernitratlösung, 0,1 n- bzw. 0,01 n-Kaliumhydrogenjodat- und 0,1 n- bzw. 0,01 n-Kaliumbromatlösung.

Der Wirkungswert der 0,05 n- bzw. 0,005 n-CerIV-sulfatlösung wird nach der Herstellung sorgfältig bestimmt.

Alle erwähnten Maßflüssigkeiten sind bei richtiger Handhabung titerbeständig.

Der Titer der 0,1 n- bzw. 0,02 n-Natronlauge, der propylalkoholischen 0,5 n-Kalilauge, der 0,1 n- bzw. 0,01 n-Kaliumrhodanidlösung, ebenso wie der der 0,1 n- bzw. 0,01 n-Jodlösung, der Natriumthiosulfatlösungen

[1]) Der Übersichtlichkeit halber führen wir die Korrekturtabellen zu unserem Gewichtssatz Nr. 1 im folgenden als Beispiel an. — [2]) Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 44. Die chemische Analyse **29** (1931).

Tabelle II.

Gramm										
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,00	0,00000	0,01000	0,01990	0,02990	0,03990	0,05000	0,06000	0,06990	0,07990	0,08990
0,10	0,10000	0,11000	0,11990	0,12990	0,13990	0,15000	0,16000	0,16990	0,17990	0,18990
0,20	0,20000	0,21000	0,21990	0,22990	0,23990	0,25000	0,26000	0,26990	0,27990	0,28990
0,30	0,30000	0,31000	0,31990	0,32990	0,33990	0,35000	0,36000	0,36990	0,37990	0,38990
0,40	0,40000	0,41000	0,41990	0,42990	0,43990	0,45000	0,46000	0,46990	0,47990	0,48990
0,50	0,50000	0,51000	0,51990	0,52990	0,53990	0,55000	0,56000	0,56990	0,57990	0,58990
0,60	0,60000	0,61000	0,61990	0,62990	0,63990	0,65000	0,66000	0,66990	0,67990	0,68990
0,70	0,70000	0,71000	0,71990	0,72990	0,73990	0,75000	0,76000	0,76990	0,77990	0,78990
0,80	0,80000	0,81000	0,81990	0,82990	0,83990	0,85000	0,86000	0,86990	0,87990	0,88990
0,90	0,90000	0,91000	0,91990	0,92990	0,93990	0,95000	0,96000	0,96990	0,97990	0,98990
1,00	0,99999	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Gewichtssatz 1.

Nennwert bzw. Bezeichnung *g*	Korr. Gewicht *g*	Nennwert bzw. Bezeichnung *g*	Korr. Gewicht *g*	Nennwert bzw. Bezeichnung *g*	Korr. Gewicht *g*
100	99,99340	2	1,99995	0,10	0,10000
50	49,99880	1+	1,00000	0,10+	0,10000
20	19,99922	1++	1,00020	0,05	0,05000
10+	9,99981	1+++	0,99990	0,02	0,01990
10++	9,99986	0,50	0,50000	0,01+	0,01000
5	4,99987	0,20	0,20000	0,01++	0,01000

Gewicht des Reiters: 0,01009 *g*, Einteilung der Balken richtig.

gleicher Normalität muß öfters sorgfältig bestimmt werden. Dasselbe gilt auch für die 0,2 m- und 0,02 m-Kaliumcyanidlösung, für die 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung und für die mit starker (70%iger) Schwefelsäure bereitete Kaliumdichromatlösung. Für die letzte Gruppe der Maßflüssigkeiten wird von uns — besonders, wenn es auf sehr genaue Arbeit ankommt — angeraten, Blindversuche zwecks Bestimmung des Titerwertes parallel laufen zu lassen.

Unsere Erfahrungen bei der Herstellung der Maßflüssigkeiten teilen wir im folgenden mit.

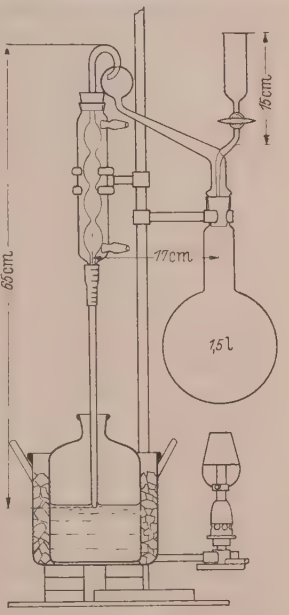


Abb. 39.

0,1 n-Salzsäure. Wir empfehlen zur Herstellung der 0,1 n-Salzsäure eine im Laboratorium durch Destillation gereinigte Salzsäure „zur Analyse" anzuwenden. Die zum Destillieren bestimmte, etwa 38%ige Salzsäure soll weder freies Chlor noch freie schweflige Säure enthalten. Die Destillation erfolgt aus dem in Abb. 39 abgebildeten Apparat[1]), der umtauschbare angeschliffene Destillierkolben aus Jenaer Glas (Kjeldahlkolben von 0,5 *l* und Rundkolben von 1,5 *l*) besitzt. Die Länge des Kühlrohrs beträgt etwa 600 *mm*. Man gibt in den Rundkolben etwa 1 *l* 38%ige Salzsäure und ein wenig grobkörniges Bimssteinpulver, um den Siedeverzug zu vermeiden, und stellt den Apparat zusammen. Der Schliff des Kolbens wird mit wenig destilliertem Wasser oder honigdicker Phosphorsäure als Dichtungsmittel angerieben. Als Vorlage dient eine Jenaer Glasstöpselflasche zu 2 *l*, die schon vorher mit 1 *l* destilliertem Wasser beschickt worden ist. Man fängt mit ganz kleiner Flamme unter sehr guter Kühlung (es wird angeraten, die Vorlage in Eiswasser zu stellen) behutsam an zu destillieren, wobei nicht außer acht gelassen werden darf, daß das Kühlrohrende während der Destillation knapp unter dem Wasserspiegel gehalten wird.

Wenn die Entwicklung des HCl-Gases aufgehört hat, wenn also schon eine etwa 20%ige Salzsäure überzudestillieren beginnt, was an der Tropfenbildung im Kühlrohr zu beobachten ist, kann die Destillation mit voller Flamme fortgesetzt werden. Von diesem Zeitpunkt an ist es nicht

[1]) Diese oder eine ähnliche Vorrichtung ist im analytischen Laboratorium zum Reinigen auch von anderen Säuren (z. B. Salpetersäure und Essigsäure), dann von Brom, Ammoniakwasser usw. unentbehrlich.

mehr nötig, die Vorlage zu kühlen. Ebenso erübrigt es sich, daß das Kühlrohr in die Flüssigkeit hineinragt. Man destilliert die Salzsäure bis zu einem Rest von etwa 100 *ccm* ab.

Man kann natürlich auch so vorgehen, daß man die etwa 38%ige Salzsäure schon von vornherein mit dem gleichen Raumteil an destilliertem Wasser vermischt und die so hergestellte etwa 20%ige Salzsäure der Destillation in dem abgebildeten Apparat, aber ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, unterwirft. Das letztere Vorgehen wird besonders dann am Platze sein, wenn die Salzsäure — was schon oft in unserem Laboratorium beobachtet worden ist — mit freiem Chlor, manchmal mit schwefliger Säure, verunreinigt war. In diesen Fällen wird man natürlich den Anteil des Destillates, der sich als frei von Chlor bzw. von schwefliger Säure erwiesen hat, getrennt auffangen.

Man bestimmt mit Hilfe eines Aräometers den Salzsäuregehalt des Destillates und bereitet durch Verdünnen eine etwa n-Lösung. Wir pflegen uns etwa 5 *l* solcher Säure als Stammlösung vorzubereiten. Diese wird in einer sogenannten alkalifreien Flasche aufbewahrt. Die Flasche verschließt man mit einem porenfreien, mit geschmolzenem Paraffin durchtränkten Kork, den man noch mit geschmolzenem Paraffin umgießt. Die so aufbewahrte Salzsäure wird nun auf ihren Salzsäuregehalt mit der größten Sorgfalt geprüft. Dabei ziehen wir die gewichtsanalytische Bestimmung in Form von AgCl vor, da diese sich ohne Schwierigkeiten sehr genau durchführen läßt.

In einem Wägegläschen mit tadellos angeschliffenem Glasstopfen werden etwa 2—3 *g* Salzsäure mit einer Genauigkeit von 0,1 *mg* eingewogen. Man spült die Säure behutsam in ein 200 *ccm*-Becherglas über (der Rand des Wägegläschens wird mit einem Hauch von Hahnfett angerieben) und ergänzt die Flüssigkeit bis auf etwa 100 *ccm*. Man versetzt die so vorbereitete Lösung mit einer 5%igen Silbernitratlösung in mäßigem Überschuß (15—20 *ccm*), stellt 1 Stde. lang ins Dunkle und erhitzt endlich bis zum Kochen. Im übrigen verfährt man so, wie dies in unserer Abhandlung: „Sollen die Niederschläge getrocknet oder geglüht werden?“[1]) angegeben ist, mit dem Unterschied, daß man beim Trocknen die Calciumchlorid-Waschflasche nicht mehr vorzuschalten braucht (1 *mg* AgCl = 0,25443 *mg* HCl). Die Sinterglas-Kelchtrichter werden nach dem Gebrauch zuerst mit Wasser, dann mit 10%igem Ammoniak, endlich mit 50%iger Salpetersäure — wie angegeben — gereinigt.

Es sollen wenigstens drei (besser sechs) Parallelversuche durchgeführt werden. Aus den Versuchsdaten, bei denen die maximale Abweichung 0,1% sein darf, was sich allerdings bei der beschriebenen Methode leicht erreichen läßt, wird nun rechnerisch ermittelt, welche Menge Säure man

[1]) E. Schulek und I. Boldizsár, diese Ztschrft. **120**, 420 (1940).

auf 5000 *ccm* mit Milligramm-Genauigkeit abwägen muß, um eine 0,1 n-Säure zu erhalten. Diese Menge wird auf der Etikette vermerkt. Als Beispiel sei erwähnt, daß die auf die beschriebene Weise berechnete Menge einer Salzsäure 482,000 *g* beträgt. Diese Menge wird in un erem Institut auf einer Tarierwaage mit einer Empfindlichkeit von 1 *mg* bei einer Belastung von 1000 *g* in einen Jenaer 500 *ccm*-Stehkolben eingewogen und mit destilliertem Wasser von 20° C in den 5 *l*-Meßkolben übergespült (der Ausguß des Kolbens wird mit wenig Fett angerieben) bzw. bis zur Marke ergänzt[1]). Da der 5 *l*-Meßkolben sowie der zur Einwage der Stammlösung benutzte Gewichtssatz nicht nachgeeicht worden sind, haben wir die frisch hergestellte 0,1 n-Salzsäure teils gravimetrisch durch Wägung des AgCl-Niederschlags, teils acidimetrisch kontrolliert. Als Urtitersubstanz wurde das von L. W. Winkler empfohlene Kaliumhydrogencarbonat benutzt[2]). Die gravimetrische Bestimmung wurde in vier Parallelversuchen mit je 25 *ccm* 0,1 n-Sazsäure von 20° C, wie eingangs beschrieben, ausgeführt. Der aus diesen Versuchen berechnete Korrekturwert bzw. Faktor betrug im Mittelwert: 0,99943, was in der Praxis als mit 1,000 identisch betrachtet wird.

Abb. 40.

Zur titrimetrischen Kontrolle wurden Anteile von etwa 0,5 *g* aus einem umkrystallisierten und zuerst an der Luft, dann in einem mit CO_2 gefüllten Exsiccator über scharf getrocknetem Glaubersalz getrockneten Kaliumhydrogencarbonat[3]) genau eingewogen und diese aus einer von E. Schulek konstruierten Wägebürette [Abb. 40[3])] in Gegenwart von Methylrot als Indikator bestimmt. Vor dem Endpunkt wurde die Reaktionsflüssigkeit durch Auskochen von Kohlendioxyd befreit und abgekühlt zu Ende titriert; die Grammwerte der 0,1 n-Salzsäure wurden sodann in Kubikzentimeter umgerechnet, so daß aus

Abb. 40a.

[1]) Nachdem der Kolben zu $^9/_{10}$ gefüllt ist, wird sein Inhalt durch Umschwenken gemischt und unter Abspülen des Kolbenhalses bis zur Marke ergänzt. Oft wird es nötig sein, den Hals des Kolbens oberhalb der Marke — besonders wenn dieser Halsteil zu lang ist — mit einem Stück Filtrierpapier abzutrocknen. — [2]) L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Neue Folge, S. 53. Die chemische Analyse **35** (1936). — [3]) Der Glashahn der Bürette besitzt eine fein ausgezogene Spitze, die das Ablassen von ganz kleinen Tropfen Flüssigkeit ermöglicht. Die Wägebürette kann mit einem fein angeschliffenen Stopfen verschlossen werden, der aber an der Seite durchbohrt ist. Diese Bohrung korrespondiert mit dem kleinen Seitenrohr „a", das mit dem angeschmolzenen Glasstäbchen „b" zugleich mit Hilfe des Messingstückes (Abb. 40a) das Aufhängen der Bürette an der Milligramm-Tarierwaage ermöglicht. Auf der Waage bleibt die Bürette

diesen Zahlen der Faktor rechnerisch ermittelt werden konnte. Dieser Wert betrug 0,99943. Er ist also mit dem auf gravimetrischem Wege erhaltenen Wert identisch.

Unter Benutzung dieser Werte wurde schon mehrmals 0,1 n-Salzsäure aus der Stammlösung bereitet. Der Faktor der hergestellten Lösung war in jedem Falle 1,000. Somit erübrigt sich die Wirkungswertbestimmung der aus dieser Stammlösung bereiteten 0,1 n-Salzsäuren. Die Stammlösung, die für die Bereitung von 50 *l* 0,1 n-Salzsäure ausreicht, muß natürlich vor dem Gebrauch durchgeschüttelt werden. Ferner müssen Öffnung und Stopfen der Flasche vor und nach dem Gebrauch abgewischt, dann aber wieder mit Paraffin verschlossen werden. Die durch Ausgießen herausgenommene Stammlösung darf nicht zurückgegossen werden. Zur Bereitung sollen natürlich immer derselbe Meßkolben, derselbe Gewichtssatz und, wenn möglich, auch dieselbe Waage benutzt werden.

Wir erwähnen noch, daß die beschriebene Bereitungsweise der 0,1 n-Salzsäure im hiesigen Institut sich schon mehr als 10 Jahre bestens bewährt hat. Die Bereitung der volumetrischen Salzsäure nimmt unter Benutzung der Stammlösung kaum eine ½ Stde. in Anspruch, da eine nachträgliche Wertbestimmung als überflüssig vermieden werden kann. Die etwas umständlichere Bereitung der Stammlösung erfolgt nur etwa alle 3 Jahre: die Stammlösung war auch nach 5 Jahren unverändert.

0,02 n-Schwefelsäure. Zur Herstellung dieser volumetrischen Lösung dient eine Stammlösung von etwa 0,5 Normalität. Die benutzte konzentrierte Schwefelsäure wird im Laboratorium nach entsprechender Vorbehandlung durch Destillation gereinigt. Es kann aber auch eine auf ihre Reinheit peinlichst untersuchte Schwefelsäure „zur Analyse mit Garantieschein" verwendet werden. In diesem Fall versäume man nicht, die Säure auch auf Ammoniak zu prüfen[1]). Zur Reinigung werden etwa 300 *ccm* Schwefelsäure (Arzneibuchware) in einem 500 *ccm*-Kjeldahlkolben mit etwa 10 *ccm* Perhydrol versetzt und mit freier Flamme so lange lebhaft gekocht, bis auch die letzten Spuren des Wasserstoffperoxyds verjagt worden sind. Um den Siedeverzug zu vermeiden, wirft

verschlossen. Beim Titrieren wird die Bürette durch Drehen des Glasstöpsels geöffnet. Nach Beenden des Titrierens wird der Luftdruck in der Bürette durch Ansaugen der Luft mit dem Mund mittels eines an dem Seitenrohr „a" vorübergehend angebrachten Kautschukschlauchstückes etwas vermindert und der Stöpsel verschlossen. Nun wird die im Ausflußrohr befindliche Titrierflüssigkeit durch Öffnen des Glashahnes zurückgesaugt, wodurch ein Verlust durch Abtropfen der Titrierflüssigkeit unmöglich gemacht wird. Vor dem Abwägen muß natürlich die Bürette einige Zeit geöffnet werden, damit der innere und der äußere Luftdruck sich ausgleichen. (Der durch das Ansaugen der Bürette bedingte Fehler beträgt nach unserem Schätzen kaum 0,1 *mg*.)

[1]) E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. **92**, 352, 353 (1933).

man 2—3 Glasperlen in den Kolben. (Man hört mit dem Kochen auf, wenn die schweren Schwefelsäuredämpfe schon seit etwa 5 Min. den ganzen Kolben erfüllen.) Man stellt nun die Destillationsvorrichtung zusammen (Abb. 41). Diese besteht aus einem Jenaer Fraktionierkolben von etwa 150 *ccm* Inhalt, dessen Seitenrohr ein wenig abgebogen ist. Der Kolben, dessen Hals mit Asbestfäden reichlich umwickelt ist, wird von einem Gestell gehalten. In die obere Öffnung des Fraktionierkolbens wird ein mehr oder weniger passender Jenaer Glasstopfen gelegt. Als Vorlage dient ein weithalsiger 200 *ccm*-Rundkolben aus Quarzglas, der in einem Glastrichter so vorgelegt wird, daß das Seitenrohr des Fraktionierkolbens tief in den Quarzglasrundkolben hineinragt, ohne das Innere des Kolbens zu berühren. Die ganze Vorrichtung wird vor dem Zusammenstellen nach Reinigen mit Perhydrol-Schwefelsäure mit destilliertem Wasser ausgespült und staubfrei getrocknet. Anstatt Siedesteinchen wirft man 1—2 Glasperlen in den Destillierkolben, der nun durch die obere Öffnung mit der ausgekochten und abgekühlten Schwefelsäure (etwa 120 *ccm*) beschickt wird. Man kocht die Schwefelsäure lebhaft auf freier Flamme und sorgt dabei gleichzeitig dafür, daß die Vorlage durch einen Wasserstrahl stark gekühlt wird. Man destilliert die Schwefelsäure bis auf etwa 10 *ccm* ab. Den Fraktionierkolben füllt man nun mit der vorbehandelten Säure, ohne die Vorrichtung auseinander zu nehmen, wieder auf und setzt das Destillieren fort. Mit dem beschriebenen Verfahren können in 1 Stde. etwa 120—150 *ccm* Schwefelsäure abdestilliert werden, ohne daß Säuredämpfe in die äußere Luft geraten. Doch ist es ratsam, das Destillieren unter dem Abzug vorzunehmen. Die gereinigte Schwefelsäure wird in einer mit der Säure vorher ausgespülten Glasstöpselflasche aufbewahrt.

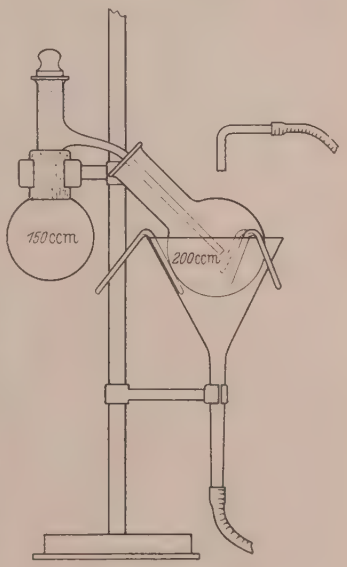


Abb. 41.

Man bereitet nun die etwa 0,5 n-Stammlösung, indem man in einen Meßkolben von 5 *l* Inhalt die auf einer Tarierwaage abgewogenen 125 *g* reine konz. Schwefelsäure behutsam in Wasser einfließen läßt, diese mit Wasser nachspült und bis zur Marke ergänzt. Die Stammlösung wird in einer 5 *l*-Flasche unter Verschluß mit einem in geschmolzenem Paraffin getränkten, möglichst porenfreien Korkstopfen aufbewahrt. Der Flaschen-

hals wird neben dem Kork mit wenig geschmolzenem Paraffin ausgegossen.

Man bestimmt nun den Schwefelsäuregehalt der Stammlösung. Von der gravimetrischen Bestimmung in Form von $BaSO_4$ wird abgeraten, da das Bariumsulfat eine besonders starke Neigung zur Komplexbildung besitzt, so daß bei dieser Bestimmung mit einem Fehler bis zu 1% zu rechnen ist[1]). Sehr gute Erfahrungen haben wir dagegen mit der bekannten gravimetrischen Methode gemacht, bei der Ammoniumsulfat zur Wägung gelangt. Allerdings müsssen die weiter unten bechriebenen Vorsichtsmaßregeln genau eingehalten werden.

Etwa 25 *ccm*-Anteile der Stammlösung werden in Jenaer Wägegläschen von etwa 100 *ccm* Inhalt mit angeschliffenen Glasdeckeln und womöglich mit Rundboden (Abb. 42) mit 0,1 *mg* Genauigkeit eingewogen. Zu jedem Wägegläschen gehört auch je ein Glaspistill, das bei der Einwage (außerhalb des Gläschens) mitgewogen wird. — Man stellt die offenen Gläschen mit der Schwefelsäure neben offene, starkes Ammoniakwasser (10—20%ig) enthaltende Glasschalen unter eine Glasglocke und wartet, bis die Schwefelsäure mit Ammoniak gesättigt ist bzw. bis die Lösung stark nach Ammoniak riecht. Nun stellt man die Gläschen auf ein Wasserbad und dampft die $(NH_4)_2SO_4$ enthaltende Lösung bis zum Krystallbrei ein, der nun mit dem Glaspistill fein verrieben wird und bringt die Schalen wieder so lange (etwa 5 Min.) neben Ammoniakwasser unter die Glasglocke, bis der Inhalt stark nach Ammoniak riecht. Den Krystallbrei trocknet man endlich auf dem Wasserbad, unter häufigem Zerreiben mit dem Pistill, ein. Die sorgfältig abgewischten Wägegläschen werden in einem Trockenschrank bei 110° C 1—1½ Stdn. lang getrocknet und dann samt Glaspistill gewogen. (1 *mg* $(NH_4)_2SO_4 = 0{,}74225$ *mg* H_2SO_4.) Es ist von Wichtigkeit, daß die Wägegläschen nicht früher als 1 Stde. nach dem Trocknen bei 110° C gewogen werden. Diese Zeit ist unbedingt nötig, damit die Gläschen wieder in ihren Normalzustand gelangen. Die Deckel der Gläschen werden vor dem Abwägen auf einen Augenblick geöffnet, damit der innere Luftdruck sich ausgleicht.

Abb. 42.

Nach dem Abwägen löst man den Inhalt der Wägegläschen in etwa 50 *ccm* ausgekochtem und abgekühltem destillierten Wasser auf und gibt einen Tropfen Methylrotlösung als Indikator hinzu. Ist die Lösung sauer, was zuweilen, und zwar besonders dann vorkommt, wenn man die Sättigung des Krystallbreis mit Ammoniak versäumt hat, so titriert man die Lösung mit einer 0,02 n-Natronlauge. Aus dem Verbrauch dieser Lösung, der

[1]) Über unsere diesbezüglichen Erfahrungen gedenken wir demnächst an dieser Stelle zu berichten.

selten mehr als 1 *ccm* beträgt, kann der dadurch bedingte Fehler korrigiert werden[1]). Es sollen wenigstens 3, besser 6 Parallelbestimmungen ausgeführt werden, deren maximale Streuung 0,10% nicht überschreiten darf.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Stammlösung enthielt 23,6990 *g* H_2SO_4 (Mittelwert von 4 Versuchen) in 1000 *ccm*. Dementsprechend müssen 206,930 *g* Stammlösung (dieser Wert wird auf der Etikette vermerkt) auf 5 *l* verdünnt werden, um eine 0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000 zu erhalten. Das Abwägen und Verdünnen erfolgte auf die bei der Herstellung der 0,1 n-Salzsäure erwähnte Weise. Da unser Gewichtssatz und unser Meßkolben nicht geeicht waren, haben wir die bei 20° C hergestellte 0,02 n-Schwefelsäure einer Nachprüfung unterworfen. Zu diesem Zweck wurden 200 *ccm*-Anteile der volumetrischen Lösung von 20° C aus einer 100 *ccm*-Pipette mit Glashahn nach Winkler[2]) in den eingangs erwähnten Jenaer Wägegläschen mit Rundboden und Pistill auf etwa 10 *ccm* eingedampft, dann wurde die Schwefelsäure streng nach dem schon beschriebenen Verfahren als Ammoniumsulfat bestimmt. Aus den 5 Parallelversuchen ließ sich der Faktor im Mittelwert zu 0,99980 berechnen. Der auf $KHCO_3$ (Einwage etwa 0,25 *g*) mittels Wägebürette gegen Methylrot (vor dem Endpunkt ausgekocht und abgekühlt usw., wie dies bei der Herstellung der 0,1 n-Salzsäure genau angegeben wurde) bestimmte Faktor war 1,0008. Der kleine Unterschied zwischen den Faktoren findet seine Erklärung in der Verschiedenheit der Bestimmungsmethoden. Allerdings beträgt der Mittelwert der beiden Faktoren 1,0003, was praktisch als 1,000 betrachtet werden kann. Es soll endlich nicht unerwähnt bleiben, daß das bei der 0,1 n-Salzsäure über die Aufbewahrung und Haltbarkeit der Stammlösung Gesagte auch für die Schwefelsäure Gültigkeit hat.

0,1 n- und 0,01 n-Silbernitratlösung. Krystallinisches Silbernitrat „zur Analyse mit Garantieschein" wird aus schwach salpetersaurer Lösung umkrystallisiert[3]) und dann, vor Staub peinlichst geschützt, bei Zimmertemperatur getrocknet. Das so vorbereitete Silbernitrat wird in einer weithalsigen Glasstöpselflasche, deren Stöpsel man mit Papier oder Cellophantektur vor Staub schützt, aufbewahrt. In den meisten Fällen

[1]) Bei einem Verbrauch von 1 *ccm* 0,02 n-Natronlauge beträgt der Korrektionswert 0,34 *mg*. Bei so kleinen Korrektionswerten kann der Korrektionsfaktor der 0,02 n-Lauge vernachlässigt werden. – [2]) L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 44. Die chemische Analyse 29 (1931). – [3]) Das Filtrieren der Lösung erfolgt wenn nötig – zweckmäßig durch einen vorher mit Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure gereinigten, dann mit heißem Wasser sulfatfrei gewaschenen Sinterglasfiltertiegel. Auch die Krystalle können in einem solchen Filtertiegel gesammelt werden. Zum Lösen von einem Teil $AgNO_3$ sind bei 0° C 0,82, bei 11° C 0,78, bei 19,5° C 0,44, bei 85° C 0,14 und bei 110° C 0,09 Teile Wasser nötig.

genügt es, das käufliche Silbernitrat „zur Analyse mit Garantieschein" zu benutzen. — Zwecks Herstellung der Lösung werden die Silbernitratkrystalle in einem reinen Porzellanmörser fein zerrieben, dann ausgebreitet 1 Stde. lang bei 110° getrocknet. In einem Becherglas von 50 *ccm* wird nun die berechnete, genau gewogene Menge Silbernitrat in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit kleinen Anteilen destilliertem Wasser in den Meßkolben gespült. Um beim Überspülen Verluste zu vermeiden, wird der Ausguß des Bechers mit einem Hauch Hahnfett angerieben. Trichter zu benuzten ist überflüssig. — Eine nachträgliche Prüfung der Lösung ist überflüssig, kann aber gravimetrisch als AgCl erfolgen. Die Bestimmung (Fällung mit überschüssiger 0,1 n-Salzsäure!) wird so ausgeführt, wie dies in unserer Abhandlung „Sollen die Niederschläge in der Gewichtsanalyse getrocknet oder geglüht werden?"[1]) eingehend besprochen worden ist. Ein Vorscha'ten einer $CaCl_2$-Waschflasche beim Trocknen ist überflüssig. — Es sollen wenigstens 3 Parallelversuche mit etwa 0,5 *g* AgCl (30—40 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung von 20° C, genau einpipettiert) ausgeführt werden. — Die Sinterglasfilter werden nach dem Gebrauch zuerst mit Wasser ausgespült, dann mit 10%igem Ammoniak und endlich mit 50%iger Salpetersäure — wie angegeben — gereinigt.

Die 0,01 n-Silbernitratlösung bereitet man durch Verdünnen aus der 0,1 n-Lösung oder durch unmittelbares Einwägen von Silbernitrat (Vorrat in unserem Laboratorium 5 *l* 0,1 n- bzw. 2 *l* 0,01 n-Lösung).

0,1 n- und 0,01 n-Kaliumhydrogenjodatlösung. Kaliumhydrogenjodat „zur Analyse mit Garantieschein" wird aus heißem Wasser umkrystallisiert[2]). Die gesättigte Lösung wird durch ein Faltenfilter noch heiß filtriert und abgekühlt. Das in Form von feinem Pulver ausgefallene Kaliumhydrogenjodat sammelt man auf einem mit Platinkonus versehenen Glastrichter, saugt die Mutterlauge scharf ab und trocknet das ausgebreitete Salz zuerst bei Zimmertemperatur, dann 3—4 Stdn. lang bei 80—100° C. Die so vorbereitete gebrauchsfertige Urtitersubstanz wird zweckmäßig in kleineren, mit gut passenden porenfreien Korken verschlossenen enghalsigen Glasflaschen in Vorrat gehalten.

Zur Herstellung der 0,1 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung wägt man in einem Becherglas von 50 *ccm* Inhalt die berechnete Menge Salz genau ab und spült dieses mit Wasser von 20° C in den Meßkolben bis zur Marke. Der Ausguß des Becherglases wird mit einem Hauch Hahnfett angerieben, um Verluste beim Überspülen zu vermeiden. Eine nachträgliche Prüfung der Lösung ist überflüssig, wird aber gegebenenfalls jodometrisch durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit haben wir auch die Frage untersucht, inwieweit das auf die beschriebene Weise gereinigte Kaliumhydrogenjodat

[1]) E. Schulek und I. Boldizsár, diese Ztschrft. **120**, 420 (1940). —
[2]) Zum Lösen von einem Teil $KH(JO_3)_2$ sind bei 0° C 36,03, bei 10° C 31,43, bei 20° C 26,37, bei 100° C 4,13 Teile Wasser nötig.

zum Einstellen einer 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung an Stelle von elementarem Jod zu gebrauchen ist. Gleichzeitig sind auch Versuche mit einer 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung durchgeführt worden, die in einer weiter unten angegebenen Weise gereinigt und hergestellt worden ist.

Zu diesem Zweck wurden 50 *ccm*-Anteile einer genauen 0,01 n-J_2-Lösung aus einer Pipette mit Glashahn nach L. W. Winkler[1]) in einem 200 *ccm*-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel mit 5 *ccm* 20%iger Phosphorsäure oder 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure versetzt und nach 10—30 Min. nach Zusatz von frisch hergestellter Stärkelösung als Indikator aus einer Wägebürette (Abb. 40, S. 259) bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Lösung titriert (Versuche Nr. 3—5, Tab. II, S. 256). Ebenso wurden auch kleine Anteile von 2mal sublimiertem Jod in kleinen Wägegläschen von etwa 2 *ccm* Inhalt mit Glasstöpsel direkt wie üblich eingewogen[2]), in mit 5 *ccm* 20%iger Phosphorsäure oder 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure angesäuerten 50 *ccm* Wasser gelöst und dann wie oben titriert (Versuche Nr. 1 und 2, Tabelle III). Die in gleichem Sinn mit 0,01 n-Kaliumhydrogenjodat- bzw. Kaliumbromatlösung ausgeführten Versuche sind ebenfalls in der Tabelle III (S. 266) zusammengestellt (Versuche 6—14 bzw. 15—17).

Die aus den Versuchsergebnissen (Mittelwerten) berechnete Differenz beträgt zwischen den J_2- und den $KH(JO_3)_2$-Titrationen 0,09%[3]) und zwischen den J_2- und den $KBrO_3$-Titrationen 0,04%[3]). Dieser Fehler bleibt zwar noch unter dem Versuchsfehler, doch ist es angezeigt, daß man auch diesen Fehler, besonders wenn es auf sehr genaue Arbeit ankommt, mit in Rechnung stellt. Es wird also empfohlen, die Wirkungswerte des Kaliumhydrogenjodats und des Kaliumbromats nach dem Trocknen mit dem eines 2mal sublimierten Jods zu vergleichen und die Werte auf der Etikette des Vorratsfläschchens zu vermerken.

Die 0,01 n-Kaliumhydrogenjodatlösung kann durch unmittelbares Einwägen und Lösen der Urtitersubstanz oder bequemer durch einfaches Verdünnen der 0,1 n-Lösung, hergestellt werden. Der Vorrat in unserem Laboratorium beträgt je 2 *l* 0,1 n- bzw. 0,01 n-Lösung.

0,1 n- und 0,01 n-Kaliumbromatlösung. Kaliumbromat „zur Analyse mit Garantieschein"[4]) wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die gesättigte Lösung wird durch ein Faltenfilter noch heiß filtriert und abgekühlt. Das in Form von feinem Pulver ausgefallene Kaliumbromat sammelt man in einem mit Platinkonus versehenen Glastrichter, saugt die Mutterlauge scharf ab und trocknet das ausgebreitete Salz zuerst bei

[1]) Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 44. Die chemische Analyse **29** (1931). — [2]) Vgl. die Fußnote [1]) auf Seite 269. [3]) Diese Differenzen kommen natürlich in den auf die oben beschriebene Weise ermittelten Faktoren der 0,01 n-Thiosulfatlösung unverändert zum Ausdruck. [4]) Zum Lösen von 1 Teil Kaliumbromat sind bei 0° C 32,13, bei 20° C 14,44 und bei 100° C 2,01 Teile Wasser nötig.

Zimmertemperatur, dann 3—4 Stdn. lang bei 80—100° C. Die so vorbereitete, gebrauchsfertige Urtitersubstanz wird zweckmäßig in kleineren, mit gut passenden, porenfreien Korken verschlossenen enghalsigen Flaschen in Vorrat gehalten.

Tabelle III.

Versuchs-Nr.	Einwage an	Einwage mg	Einwage ccm	Verbraucht wurden g 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung auf die Einwage	auf 50 ccm Lösg. berechnet einzeln	auf 50 ccm Lösg. berechnet M.-Wert	Genauigkeit der Mittelwerte* g
1	Jod (fest)	103,8	—	85,001	51,947		
2	„ „	93,5	—	76,493	51,897		
3	0,01 n-J_2-Lösung	—	50	51,946	51,946	51,921	0,011
4	„ „	—	50	51,896	51,896		
5	„ „	—	50	51,920	51,920		
6	0,01 n-$KH(JO_3)_2$-Lösung	—	50	51,881	51,881		
7	„ „	—	50	51,870	51,870		
8	„ „	—	50	51,877	51,877		
9	„ „	—	50	51,886	51,886		
10	„ „	—	50	51,864	51,864	51,875	0,003
11	„ „	—	50	51,889	51,889		
12	„ „	—	50	51,873	51,873		
13	„ „	—	50	51,878	51,878		
14	„ „	—	50	51,863	51,863		
15	0,01 n-$KBrO_3$-Lösung	-	50	51,917	51,917		
16	„ „	—	50	51,868	51,868	51,900	0,016
17	„ „	—	50	51,916	51,916		

* Nach der Formel: $F_M = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n\,(n\text{-}1)}}$ berechnet.

F_M = mittlerer Fehler des Mittelwertes.

f = Einzelfehler.

n = Anzahl der Bestimmungen.

Betreffs Herstellung und Prüfung der 0,1 n- und 0,01 n-Kaliumbromatlösung gelten die Vorschriften, die bei den $KH(JO_3)_2$-Lösungen genau angegeben worden sind. Der Vorrat in unserem Laboratorium beträgt 5 *l* 0,1 n- und 2 *l* 0,01 n-Lösung.

Die volumetrischen CerIV-Lösungen werden aus technischem CerIV-oxyd hergestellt, dessen CerIV-Gehalt schon vorher bestimmt worden ist. Die Herstellung und Einstellung dieser Lösungen ist an dieser Stelle unlängst schon eingehend besprochen worden[1]). Wir können daher auf die angeführte Arbeit verweisen.

[1]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **121**, 261 (1941).

Die volumetrischen CerIV-Lösungen sind sehr titerbeständig.

Da der Wirkungswert der 0,05 n-CerIV-Lösung während der Herstellung geringer werden kann, ist es angezeigt, den Faktor der fertigen Lösung zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden 50 *ccm*-Anteile der 0,05 n-Lösung in 300 *ccm*-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel mit etwa 5 *ccm* 50%iger Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 150 *ccm* ergänzt. Im übrigen verfährt man genau so, wie bei der Gehaltsbestimmung des CerIV-oxyds beschrieben worden ist[1]). (Der Faktor einer in der geschilderten Weise hergestellten Lösung betrug 0,9990.)

Der Faktor der 0,005 n-CerIV-lösung wird genau so ermittelt, wie der der 0,05 n-Lösung. In diesem Fall werden die 50 *ccm*-Anteile der Lösung in 200 *ccm*-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel mit 5 *ccm* 50%iger Schwefelsäure und mit 45 *ccm* Wasser versetzt. Im übrigen wird so vorgegangen, wie früher beschrieben[1]). Titriert wird mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung.

0,1 n- und 0,01 n-Natronlauge. Diese volumetrischen Lösungen werden aus einer in Vorrat gehaltenen etwa n-Natronlauge durch Verdünnen mit ausgekochtem und abgekühltem destillierten Wasser hergestellt. Die normale Natronlauge wird am bequemsten nach L. W. Winkler[2]) hergestellt. — Man löst etwa 250 *g* reinstes Natriumhydroxyd (in rotulis oder in bacillis) in etwa 4500 *g* Wasser in einer 5 *l*-Vorratsflasche und gibt zu der Lösung einen Kalkbrei, bereitet aus 125 *g* Kalk und 500 *g* destilliertem Wasser. Nach tüchtigem Durchschütteln läßt man die Lösung sich absetzen. Die Vorratsflasche wird nun mit einem Kautschukpfropfen mit zwei Bohrungen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Heberrohr, in die zweite ist ein Natronkalkrohr mit grobkörnigem Natronkalk eingepaßt. Das Heberrohr wird mit einem etwa 10 *cm* langen Glasrohr mittels eines Kautschukrohrstückes so verlängert, daß das Heberrohr mit einem Quetschhahn und das 10 *cm*-Rohr mit einer Kautschukkappe verschlossen werden kann. Man bestimmt nun den Wirkungswert der wasserklaren Natronlauge.

Zur Herstellung der 0,1 n- bzw. 0,02 n-Natronlauge werden klare Anteile der Stammlösung abgelassen und mit frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser in den Meßkolben entsprechend verdünnt. Die so hergestellten, annähernd 0,1 n- bzw. 0,02 n-Lösungen werden in mit Heberrohr und Natronkalkrohr versehenen Vorratsflaschen aufbewahrt. (In unserem Laboratorium werden je 5 *l* Lösung in Vorrat gehalten.) Der Faktor dieser Lösungen wird öfters gegen Methylrot bzw. Phenolphthalein bestimmt, und zwar in der Weise, daß genau gemessene Anteile einer 0,1 n-Salzsäure bzw. 0,02 n-Schwefelsäure mit der entsprechenden

[1]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **121**, 261 (1941). — [2]) Pharmacopoea Hungarica III (1909).

Lauge titriert werden. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, wird (allerdings nicht nur hier, sondern auch bei allen acidimetrischen und alkalimetrischen Messungen) dringend angeraten, die Reaktionsflüssigkeiten vor dem Endpunkt tüchtig auszukochen und das Titrieren nach dem schnellen Abkühlen zu beendigen, wodurch die von der in Spuren auch in der Lauge vorhandenen Kohlensäure bedingten Fehler ausgeschaltet werden. Diese Fehler machen sich beim Titrieren mit 0,02 n-Natronlauge auch bei Anwendung von Methylrot als Indikator besonders geltend. Um den Siedeverzug zu vermeiden, empfehlen wir, etwas grobkörniges Bimssteinpulver zu benutzen, das mit Salpetersäure ausgekocht, getrocknet und endlich ausgeglüht in Vorrat gehalten wird.

0,1 n- und 0,01 n-Kaliumrhodanidlösung. Zur Herstellung dieser Lösungen wird Kaliumrhodanid „zur Analyse mit Garantieschein" verwendet. Da die Lösungen gegen Silbernitrat nachträglich eingestellt werden müssen, genügt es, die zur Herstellung der volumetrischen Lösungen berechnete Menge Kaliumrhodanid auf einer Handwaage zu wägen. Die 0,01 n-Lösung wird vorteilhaft aus der 0,1 n-Lösung durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. Die Einstellung der volumetrischen Lösungen erfolgt in schwach salpetersaurer Lösung in Gegenwart von EisenIII-nitratlösung (10%ige Lösung von $Fe(NO_3)_3.6H_2O$ in 5%iger Salpetersäure) als Indikator. Der Vorrat in unserem Laboratorium beträgt 5 *l* der 0,1 n- und 2 *l* der 0,01 n-Lösung.

0,1 n- und 0,01 n-Jodlösung. Zur Herstellung dieser Lösungen verwendet man das käufliche, reinste, zweimal sublimierte Jod und das reinste Kaliumjodid (Arzneibuchware). Besonderer Wert soll auf die Jodatfreiheit des Kaliumjodids gelegt werden.

Man wägt auf einer Handwaage 25 *g* Kaliumjodid ab und löst es in einem 100 *ccm*-Becherglas in 25 *ccm* Wasser auf. 12,7 *g* ebenfalls auf einer Handwaage abgewogenes Jod werden in einem zweiten Becherglas mit der konzentrierten Kaliumjodidlösung versetzt. Nach einigen Sekunden kann die konzentrierte Jod-Jodkaliumlösung in einen Meßkolben von 1000 *ccm* Inhalt übergespült und bis zur Marke ergänzt werden. Die so hergestellte Lösung muß öfters nachgeprüft, d. h. ihr Wirkungswert durch Vergleich mit dem der titerbeständigen Kaliumhydrogenjodat- oder Kaliumbromatlösung bestimmt werden. Die 0,01 n-Jodlösung wird aus der 0,1 n-Lösung durch Verdünnen hergestellt; die so hergestellte Lösung soll aber erst nach einer Titerbestimmung benutzt werden. Der Vorrat in unserem Laboratorium beträgt je 2 *l* Lösung.

0,1 n- und 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. In der Praxis genügt es, das Natriumthiosulfat „reinst" anzuwenden. Man löst die berechnete Menge Salz (gewogen auf einer Tarierwaage) in dem Meßkolben in ausgekochtem und abgekühltem Wasser, versetzt nach Vorschlag von

L. W. Winkler mit 1 Vol.-% Isobutylalkohol als Konservierungsmittel, schüttelt tüchtig durch und ergänzt mit Wasser bis zur Marke. Die 0,01 n-Lösung wird aus der 0,1 n-Lösung durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. Der Wirkungswert der Lösungen wird gegen Kaliumhydrogenjodat oder gegen zweimal sublimiertes, elementares Jod bestimmt[1]).

Die mit Isobutylalkohol konservierten Lösungen sind zwar recht titerbeständig, doch ist es angezeigt, den Titer öfters zu bestimmen. In unserem Laboratorium werden die Thiosulfatlösungen (je 5 *l*) in Flaschen in Vorrat gehalten, die mit Natronkalkrohr und Heberrohr versehen sind. Die Flaschen müssen nach dem Entleeren tüchtig gereinigt werden, damit die neuen Lösungen nicht mit Thiobakterien infiziert werden[2]).

0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Zur Herstellung dieser Lösung wird die berechnete Menge Kaliumpermanganat „zur Analyse" auf einer Handwaage abgewogen, in einem Becherglas in reinem destillierten Wasser — wenn nötig unter gelindem Erwärmen — gelöst, endlich in einen entsprechenden Meßkolben übergespült und bis zur Marke ergänzt. Die fertige Lösung muß öfters eingestellt werden, da sie nicht titerbeständig ist. Es ist vorteilhaft, die Lösung in einer Flasche mit Heberrohr in Vorrat zu halten. Lösungen, die Ausscheidungen von Mangansuperoxyd enthalten, müssen vor dem Gebrauch durch ein reines Sinterglasfilter filtriert werden. Neue Einstellung ist in dem Falle unbedingt nötig. Die Bestimmung des Wirkungswertes erfolgt in unserem Laboratorium fast ausschließlich jodometrisch, da die Bestimmungsverfahren, bei denen das Permanganat angewendet wird, fast ausnahmslos mit jodometrischem Zurücktitrieren verbunden sind. Unser Vorrat an 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung beträgt 5 *l*.

0,2 m- und 0,02 m-Kaliumcyanidlösungen. In unserem Laboratorium werden diese Lösungen sehr oft zu Formaldehyd- bzw. Hexamethylentetraminbestimmungen verwendet. Die 0,2 m- bzw. 0,02 m-Lösungen werden aus Kaliumcyanid „zur Analyse" durch Lösen der berechneten Menge Substanz in destilliertem Wasser hergestellt. Da die

[1]) Das Einwägen des Jods geschieht, wie üblich, in kleinen, etwa 2 *ccm* fassenden Wägegläschen (Höhe 20 *mm*, Durchmesser 15 *mm*) mit tadellos angeschliffenen Glasstöpseln. Man löst in einem Probierrohr etwa 1 *g* KJ in 1 *ccm* Wasser auf, erwärmt auf Zimmertemperatur, gießt die Lösung in das Wägegläschen, verschließt mit dem Stopfen und bestimmt genau sein Gewicht. Man wägt etwa 0,30—0,40 *g* sublimiertes Jod auf einer Handwaage ab, streut das Jod behutsam in das Wägegläschen, verschließt sofort mit dem Stopfen und bestimmt abermals sein Gewicht. Das so abgewogene Gläschen wird nach Auflockern des Stopfens in einen etwa 50—100 *ccm* Wasser enthaltenden 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel behutsam hineingegeben. Das Wägegläschen öffnet sich leicht beim Umschwenken des Kolbens. [2]) E. Schulek, diese Ztschrft. **68**, 387 (1926).

Lösungen nicht titerbeständig sind, genügt es, das Kaliumcyanid auf einer Handwaage abzuwägen. Die Titerstellung erfolgt jodometrisch[1]), zweckmäßig in Blindversuchen gelegentlich der Ausführung von Analysen unter Benutzung der KCN-Lösungen. In unserem Laboratorium werden je 0,5 *l* Lösung in Vorrat gehalten.

Schwefelsaure Kaliumdichromatlösung[2]). Zur Herstellung der Lösung werden Kaliumdichromat und Schwefelsäure, beide „zur Analyse", verwendet. Man löst 4,9 *g* Kaliumdichromat (gewogen auf einer Handwaage) in 400 *ccm* Wasser in einem Jenaer Stehkolben von 1000 *ccm* und versetzt die Lösung unter ständiger Kühlung behutsam mit 600 *ccm* konz. Schwefelsäure. Die abgekühlte Lösung ergänzt man in einem Meßkolben von 1000 *ccm* mit einer Schwefelsäure, die durch vorsichtiges Mischen von 2 Raumteilen Wasser und 3 Raumteilen konz. Schwefelsäure hergestellt worden ist, bis zur Marke. — Da die stark schwefelsaure Kaliumdichromatlösung nicht titerbeständig ist, muß eine Titerbestimmung öfters vorgenommen werden, zweckmäßig als Blindversuch parallel mit der Bestimmung, bei der $K_2Cr_2O_7$-Lösung verwendet wird. Die Titerbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. In einem Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel von 500 *ccm* Inhalt werden 25 *ccm* schwefelsaure 0,1 n-Kaliumdichromatlösung genau einpipettiert und mit Wasser auf etwa 400 *ccm* ergänzt. Man versetzt nun die Lösung mit 5 *g* Kaliumhydrogencarbonat (großen Krystallen) und verschließt den Kolben sofort (aber nur locker) mit dem mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel. Nach Aufhören der kräftigen Kohlendioxydentwicklung wirft man etwa 2 *g* Kaliumjodid in den Kolben und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator, bis die blaue Farbe der Lösung eben in Hellgrün umschlägt.

Propylalkoholische 0,5 n-Kalilauge. Man löst die berechnete Menge von zu Pulver zerriebenem Kaliumhydroxyd „zur Analyse halogenfrei" in einem Meßkolben in von Kaliumhydroxyd frisch abdestillierten n-Propylalkohol unter gelindem Erwärmen auf und ergänzt die Lösung nach Abkühlen mit Propylalkohol bis zur Marke. Es genügt, das Kaliumhydroxyd auf einer Handwaage abzuwägen, da die Lösung nicht titerbeständig ist. — Mit der Lösung werden Verseifungszahlen bestimmt. Es wird dringend angeraten, den Wirkungswert der propylalkoholischen Kalilauge in sogenannten Blindversuchen unter genau denselben Versuchsbedingungen festzustellen, unter denen die Bestimmungen selbst ausgeführt werden. Der Vorrat in unserem Laboratorium beträgt 1 *l*.

[1]) E. Schulek, diese Ztschrft. **62**, 337 (1923); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 732 (1925). — E. Schulek und Wilhelmine Gervay, diese Ztschrft. **92**, 406 (1933); **102**, 271 (1935). — [2]) Die Lösung wird zur Bestimmung des Alkohols durch Oxydation bis zur Essigsäure verwendet. Siehe E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **117**, 400 (1939).

Nach der kurzen Besprechung der wichtigsten und gebräuchlichsten volumetrischen Lösungen, die im chemischen Laboratorium unseres Institutes in Vorrat gehalten werden, soll noch kurz zusammengefaßt werden, wie die Vorratslösungen aufbewahrt werden und wie man mit ihnen umgeht, um die Titerbeständigkeit zu sichern.

Die Lösungen sollen möglichst in Jenaer Vorratsflaschen aufbewahrt werden. Diese Flaschen sind gut schließende Glasstöpselflaschen, wenn nicht Vorratsflaschen vorgeschrieben sind, die durch doppelt durchbohrte Kautschukstopfen mit Heberrohr und Natronkalkrohr verschlossen sind.

Die propylalkoholische Kalilauge wird ebenfalls in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt, deren Stöpsel und Schliff in trockenem Zustand mit Vaselin tüchtig angerieben und dann mit einem reinen Tuch abgewischt werden.

Man soll niemals — besonders wenn mehrere Personen in einem Untersuchungslaboratorium arbeiten — die Lösung direkt aus der Vorratsflasche mit der Pipette herausnehmen. Man soll sich daran gewöhnen, die voraussichtlich nötige Menge einer volumetrischen Lösung in einen Kolben, der möglichst mit Glasstopfen versehen ist, auszugießen. Die Reste der herausgenommenen Lösung sollen nie in die Vorratsflasche zurückgegossen werden.

Die Vorratslösungen sollen — wenn nicht andere Gründe dagegen sprechen — vor dem Gebrauch durch Schütteln, bei Vorratslösungen mit Heberrohr durch behutsames Schwenken (damit die Kautschukstopfen nicht befeuchtet werden) durchgemischt werden. Die ersten Kubikzentimeter (etwa 10 *ccm*) der Maßflüssigkeit, die durch Heberrohr abzulassen sind, werden fortgegossen.

Stöpsel und Schliff der Glasstöpselvorratsflaschen sollen nach dem Durchschütteln vor und nach dem Ausgießen der Maßflüssigkeit mit einem reinen Tuch abgewischt werden. Die Vorratsflaschen, besonders die mit Glasstöpsel, sollen auch vor Staub geschützt werden. Es wird also angeraten, die Flaschen bzw. ihre Stöpsel mit entsprechenden Bechergläsern zuzudecken. Dies alles gilt natürlich besonders für die Lösungen, die als titerbeständig nicht oder nur ausnahmsweise nachgeprütt werden.

Wir halten es endlich für das Untersuchungslaboratorium für empfehlenswert, über die gelegentlich ausgeführten Wirkungswertbestimmungen ein Buch zu führen, in dem neben dem Herstellungsdatum auch der Zeitpunkt der Nachprüfung vermerkt wird.

Über die Verwendung der HexamminkobaltIII-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse.

Erste Mitteilung.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der EisenIII-cyanide.

Von

I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu.

[Eingegangen am 7. November 1941.]

Die Luteokobaltsalze, insbesondere das Luteokobaltchlorid

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3,$$

wurden mehrfach in der Gewichtsanalyse als Fällungsmittel bei der Bestimmung gewisser Anionen benutzt.

So haben W. G. Parks und H. J. Prebluda[1]) die Luteokobaltsalze als Reagens auf Vanadate verwendet, indem sie aus neutralen Metavanadatlösungen das VO_3'-Ion als $[Co(NH_3)_6](VO_3)_3$, aus alkalischen Lösungen als $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$ und aus essigsauren Lösungen als $[Co(NH_3)_6]_4(V_6O_{17})_3$ quantitativ gefällt haben.

Von W. A. Hynes, M. G. Malko und L. K. Yanowski[2]) wurde dann das HexamminkobaltIII-chlorid als geeignetes Fällungsmittel für die Abscheidung der EisenII-cyanide als $[Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3$ benutzt. Dasselbe Luteosalz wurde zuletzt von G. Spacu und A. Pop[3]) zur Bestimmung von Thallium als $[Co(NH_3)_6](TlCl_6)$ verwendet.

Es gibt aber eine Luteoverbindung — das LuteoeisenIII-cyanid $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ — die ihrer Schwerlöslichkeit halber für eine quantitative Fällung der EisenIII-cyanide sehr geeignet zu sein scheint. So beträgt ihre Löslichkeit bei 25° C, nach den neuesten Angaben von V. K. La Mer, C. V. King und C. F. Mason[4]), $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter; sie erreicht also nicht einmal das Dreifache der Löslichkeit von Silberchlorid. Bedenkt man, daß Niederschläge, die 10mal löslicher als Silberchlorid sind, noch gute Dienste in der Gewichtsanalyse leisten können, so wäre zunächst zu erwarten, daß die Luteokobaltsalze sich als vorzügliche Reagenzien für EisenIII-cyanide erweisen würden. Da aber die bei der Bildung des Niederschlags beteiligten $[Fe(CN_6)]'''$ — und $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ — Ionen mehrwertig sind, wird seine Löslichkeitsbeeinflussung nach der modernen Theorie der Elektrolyte bei Gegenwart der in der Lösung vorhandenen (selbst fremden) Elektrolyte besonders merklich. Aus diesen Gründen ist in dem vorliegenden Falle ein Studium der Löslichkeitsbeeinflussung für eine systematische Untersuchung der quantitativen Fällung des

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1676 (1935); vgl. diese Ztschrft. **111**, 120 (1937/38). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 356 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **120**, 322 (1940). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 363 (1927).

Luteoeisen III-cyanids sehr geeignet. Wir lassen also den endgültigen Versuchen über die Abscheidung des Luteoeisen III-cyanids einige Löslichkeitsbestimmungen vorausgehen.

Vorerst möchten wir aber bemerken, daß das Luteoeisen III-cyanid, ebenso wie das entsprechende Roseosalz, mit einem Halbmolekül Wasser krystallisiert, so daß ihm die Formel $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6] + 1/2\ H_2O$ zukommt. Zu dieser Formulierung führt ohne weiteres die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, die 26,63, 26,42 und 26,50% Ammoniak lieferte in Übereinstimmung mit dem Sollwert, der 26,75% beträgt. Diesen Wassergehalt werden wir nur bei der Berechnung der zu analysierenden Eisen III-cyanidmenge aus dem Niederschlagsgewicht berücksichtigen; in den theoretischen Betrachtungen werden wir von diesem Hydratationswasser absehen.

Um nun das Verständnis der folgenden Ausführungen zu erleichtern, befassen wir uns vorerst kurz mit den Grundzügen der Fällungstheorie[1]). Wir betrachten zweckmäßig den uns interessierenden Fällungsvorgang:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots} + [Fe(CN)_6]''' \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]\,[Fe(CN)_6] \quad . \ . \ (I)$$

Wendet man das Massenwirkungsgesetz an, so erhält man die Gleichungen:

$$a_+\, a_- = K_l \text{ bzw. } f_+\, c_+\, f_-\, c_- = K_l$$

in denen a_+, a_- die Aktivitäten, c_+, c_- die Konzentrationen (Mol/Liter) und f_+, f_- die (praktischen) Aktivitätskoeffizienten des Kations und des Anions bedeuten, während K_l die Löslichkeitskonstante darstellt.

Wenn der durch die Gleichung:

$$f^2 = f_+\, f_-$$

definierte mittlere Aktivitätskoeffizient f eingeführt wird, nimmt die obige Formel die folgende Form an:

$$c_+\, c_-\, f^2 = K_l \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (1).$$

Da f eine Konzentrationsfunktion darstellt, die sowohl von c_+ und c_- als auch von der Konzentration der in der Lösung vorhandenen fremden Elektrolyte abhängt, ist das Löslichkeitsprodukt $c_+\, c_-$ eine mit der Zusammensetzung der Lösung wechselnde Größe. Wir bezeichnen mit c^o_+, c^o_- und f_o die sich auf eine wäßrige Lösung des reinen Salzes beziehenden Größen und setzen:

$$c^o_+\, c^o_- = L_o;\ c_+\, c_- = L.$$

Es ergibt sich dann aus (1):

$$L = L_o \frac{f_o^2}{f^2}$$

und durch Logarithmieren:

$$\log L = \log L_o - 2 \log \frac{f}{f_o} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (2).$$

[1]) Ausführlicher bei H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. 124. Leipzig (1932).

Diese Beziehung gestattet, das Löslichkeitsprodukt L des Niederschlages in jeglicher Elektrolytlösung zu berechnen, wenn seine Löslichkeit in reinem Wasser und das Verhältnis $\frac{f}{f_o}$ der Aktivitätskoeffizienten bekannt sind. Da L_o ohne weiteres aus Löslichkeitsangaben abzuleiten ist, kommt die ganze Frage auf das Verhältnis $\frac{f}{f_o}$ an. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, kann das Grenzgesetz von Debye-Hückel:

$$\log f = -0{,}51\, z_1\, z_2 \sqrt{\mu} \qquad \text{(bei } 25^0 \text{ C)}$$

Anwendung finden, wo z_1, z_2 die Wertigkeiten der Ionen des Niederschlages und μ die Ionenstärke der Lösung bedeuten. Die letztere Größe ist nach der Formel:

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma z_i^2 c_i$$

zu berechnen, indem man die Summierung auf alle in der Lösung vorhandenen Ionen ausdehnt. Bezeichnen wir mit μ_o die Ionenstärke der Lösung des reinen LuteoeisenIII-cyanids, so wird:

$$\log f_o = -0{,}51\, z_1\, z_2 \sqrt{\mu_o} \qquad \text{(bei } 25^0 \text{ C)}.$$

Folglich ist:

$$\log \frac{f}{f_o} = -0{,}51\, z_1\, z_2 (\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_o}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Wenn auch die analytische Praxis meistens ein Konzentrationsgebiet benutzt, in dem das Grenzgesetz von Debye-Hückel nicht mehr gilt, so leistet trotzdem die Gleichung (3) wertvolle Dienste. Denn sie zeigt, daß die Löslichkeitsbeeinflussung bei großen Wertigkeiten z_1, z_2 der reagierenden Ionen, wie in dem vorliegenden Falle, eine besondere Bedeutung gewinnt. Sonst werden für praktische Zwecke die bei größeren Ionenstärken auftretenden Werte für $\log \frac{f}{f_o}$ aus geeigneten Löslichkeitsmessungen unter Verwendung der Gleichung (2) abgeleitet.

Da bei unseren Versuchen die Fällungsreaktion (I) sich zwischen Luteokobaltchlorid und KaliumeisenIII-cyanid abspielt, indem also der entstandene Niederschlag neben Kaliumchlorid als Fremdelektrolyt vorkommt, haben wir seine Löslichkeit in Kaliumchloridlösungen verfolgt. Um über die Wirkung des Luteokobaltchlorids eine Ansicht zu gewinnen, hätten wir die Löslichkeit des LuteoeisenIII-cyanids in Luteoamminlösungen untersuchen müssen. Da aber dieses Studium große Mengen von Luteosalz verbraucht hätte, haben wir das Luteokobaltchlorid durch das Lanthanchlorid, das in der elektrolytischen Wirkung den Luteokobaltsalzen ähnlich sein muß, ersetzt. Wir haben also auch die Löslichkeit des betrachteten Niederschlages in Lanthanchloridlösungen bestimmt, indem die Löslichkeitsmessungen in Luteokobaltchloridlösung auf eine

einzige Konzentration (in Ab- und Anwesenheit von KCl) beschränkt wurden. Sämtliche Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt, in der C die Konzentration des Fremdelektrolyten, g die in dem Volumen V der untersuchten Lösung gelöste Menge von LuteoeisenIII-cyanid angibt, während die Bedeutung der anderen Größen ($\sqrt{\mu}$, L usw.) oben bereits angegeben worden ist.

Tabelle I.

C	g *g*	V *ccm*	$\sqrt{\mu}$	L	$-\log \frac{f}{f_0}$
			1. Die Löslichkeit in KCl-Lösung		
0,0100	0,0054 0,0053	200	0,103	$4.99\ 10^{-9}$ $4.81\ 10^{-9}$	0.372 0.364
0,0225	0,0079 0,0077	200	0,153	$1,02\ 10^{-8}$ $1,07\ 10^{-8}$	0,537 0,526
0,0400	0,0117 0,0118	200	0,203	$2,34\ 10^{-8}$ $2,38\ 10^{-8}$	0,708 0,712
0,0900	0,0207 0,0208	200	0,304	$7,34\ 10^{-8}$ $7,40\ 10^{-8}$	0,956 0,958
0,1600	0,0326 0,0328	200	0,404	$1,82\ 10^{-7}$ $1,84\ 10^{-7}$	1,153 1,156
			2. Die Löslichkeit in $LaCl_3$-Lösung		
0,000416	0,0058 0,0057	300	0,0504	$2,55\ 10^{-9}$ $2,47\ 10^{-9}$	0,226 0,220
0,00166	0,0070 0,0065	200	0,103	$8,39\ 10^{-9}$ $7,24\ 10^{-9}$	0,485 0,453
0,00375	0,0091 0,0096	200	0,153	$1,42\ 10^{-8}$ $1,58\ 10^{-8}$	0,599 0,623
			3. Die Löslichkeit in 0,0150 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung		
0,0150	0,0007 0,0009	200	0,300	$1,38\ 10^{-7}$ $1,77\ 10^{-7}$	1,092 1,146
			4. Die Löslichkeit in 0,00666 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$- + 0,04 m-KCl-Lösung		
0,00666 + 0,04	0,0016 0,0013	200	0,282	$1,40\ 10^{-7}$ $1,13\ 10^{-7}$	1,095 1,050

Graphisch sind die Ergebnisse in Abb. 43 (S. 276) veranschaulicht, die auch die Angaben von La Mer, King und Mason über die Löslichkeit des LuteoeisenIII-cyanids in KNO_3-Lösungen berücksichtigt[1]).

Die Löslichkeitsmessungen sind bei 25° C ausgeführt worden[2]). Die Temperatur des Thermostaten wurde unter Verwendung des Thermo-

[1]) Aus dem Werk von H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. 131, entnommen. — [2] Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, 5. Aufl., S. 358–359, Leipzig (1931).

regulators von N. Sălăgeanu[1]) bis auf 0,002° konstant gehalten. Mit einer geeigneten Vorrichtung wurde auch die Filtration bei derselben Temperatur ausgeführt, indem für das Filtrieren und Wägen des Rückstandes Jenaer Glasfilter benutzt wurden.

Aus den oben angeführten Ergebnissen geht vorerst hervor, daß das Luteokobaltsalz eine besondere Löslichkeitserhöhung verursacht. Die Löslichkeit bleibt trotzdem in solchen Grenzen, daß einer quantitativen Fällung des $[Fe(CN)_6]'''$-Ions keine Schwierigkeiten entgegenstehen sollten. So könnte z. B. eine 0,013 m-KaliumeisenIII-cyanidlösung bis auf 0,2 *mg* gefällt werden, wenn das Gesamtvolumen 25 *ccm* nicht überschreitet und der Reagensüberschuß noch die Konzentration 0,007 m erreicht. Wird die Konzentration des Reagensüberschusses vergrößert, so würde es gelingen, die Abscheidung des LuteoeisenIII-cyanids noch vollständiger zu gestalten, wenn auch dadurch wegen des Zuwachses von $-\log \frac{f}{f_0}$ gleichzeitig eine Erhöhung des Löslichkeitsproduktes stattfindet.

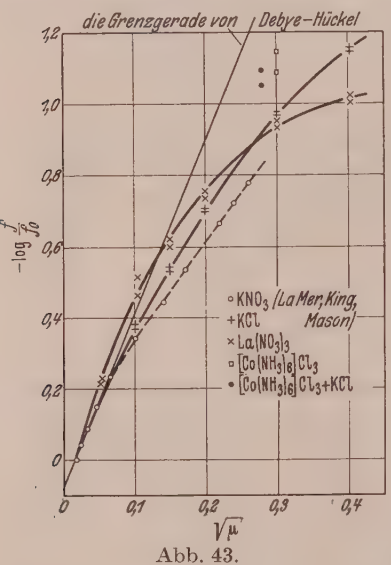


Abb. 43.

Sonst verläuft die Löslichkeitsbeeinflussung in allen Fällen normal, indem die Kurven in der Abb. 43 bei kleinen Ionenstärken mit der Grenzgeraden von Debye-Hückel zusammenfallen. Bei den praktischen Aufgaben der Löslichkeitsbeeinflussung kann man die $LaCl_3$-Kurve, unter Berücksichtigung des Prinzips der Ionenstärke, bis $\sqrt{\mu} = 0{,}3$ mit guter Annäherung benutzen. Wie leicht aus den Löslichkeitsangaben zu entnehmen ist, bietet die Verwendung des Luteokobaltnitrats keinen besonderen Vorteil dem Chlorid gegenüber, was auch durch Versuche bestätigt werden konnte. Deshalb werden wir im folgenden nur die Fällung mit dem Luteokobaltchlorid kurz besprechen.

In Tab. II (S. 277) teilen wir die Ergebnisse mit, die bei wachsender Konzentration des Reagensüberschusses erzielt worden sind. Die Reagenslösung, eine 0,1 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung, wurde zu der zu analysierenden $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung tropfenweise unter beständigem Umschwenken des Becherglases zugesetzt. Sie war aus einer 0,1 n-Kalium-

[1]) Bull. Soc. Roumaine de Physique **38**, 103 (1937).

eisen III-cyanidlösung bereitet, die aus einem Präparat von Merck, zur Analyse, durch Wägen hergestellt worden war.

Tabelle II.

V *ccm*	Konzentration des Reagensüberschusses	$[Cer(NH_3)_6]\,[Fe(CN)_6]\,{}^1/_2\,H_2O$ gefunden *g*	Sollwert *g*
25,0	0,0026 m	0,1252	0,1274
„	0,0066 m	0,1252	„
„	0,0106 m	0,1266	„
„	0,0186 m	0,1269	„

Der abgeschiedene, aus gelben Nadeln bestehende Niederschlag wird in einen Jenaer Filtertiegel abfiltriert, mit Waschflüssigkeit, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und in einem Vakuumexsiccator unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Als Waschflüssigkeit haben wir eine mit reinem Luteoeisen III-cyanid gesättigte Lösung verwendet.

Das in der ersten Spalte angegebene Volumen V stellt das Endvolumen nach dem Hinzufügen der Reagenslösung dar. Die Tabelle II zeigt, daß im Gegensatz zu den Löslichkeitsangaben, nach denen man schon bei einer Konzentration des Reagensüberschusses von 0,0066 m eine quantitative Fällung zu erwarten hat, die gefundenen Mengen von Luteoeisen III-cyanid stets kleiner als die berechneten bleiben.

Wird umgekehrt die Kaliumeisen III-cyanidlösung zu einer überschüssigen Luteokobaltchloridlösung unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab hinzugefügt, so sind die erhaltenen Niederschlagsmengen fast unabhängig von den verwendeten Reagensmengen, wie aus der Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III.

V *ccm*	Konzentration des Reagensüberschusses	$[Co(NH_3)_6]\,[Fe(CN)_6]\,{}^1/_2\,H_2O$ gefunden *g*	Sollwert *g*
25,0	0,0026 m	0,1268	0,1274
„	0,0066 m	0,1268	„
„	0,0146 m	0,1268	„
„	0,0266 m	0,1265	„

Aus den letzten Ergebnissen ist zu ersehen, daß die entstandenen Niederschlagsmengen sowohl untereinander als auch mit dem Sollwert besser übereinstimmen, wenn die Fällung in Gegenwart eines beständigen

Überschusses von Luteokobaltsalzen stattfindet. Dieser Befund veranlaßte uns zur Aufstellung der folgenden Fällungsmethode für die Abscheidung des LuteokobalteisenIII-cyanids.

Die zu analysierende Lösung wird mit der entsprechenden Menge von Reagenslösung versetzt, die in einem Guß zugegeben wird. Da der Niederschlag sich nur langsam abscheidet, so ist die Möglichkeit gegeben, die Flüssigkeiten durch Umschwenken vollständig zu mischen, bevor die Fällung beginnt. Das Umschwenken wird fortgesetzt, bis die Abscheidung des LuteoeisenIII-cyanids beendigt ist, was nur einige Minuten in Anspruch nimmt. Der Niederschlag wird weiter, wie oben angegeben, behandelt und gewogen.

In der Tabelle IV fassen wir einige nach diesem Verfahren erhaltene Ergebnisse zusammen.

Tabelle IV.

V *ccm*	Konzentration des Reagensüberschusses	$[Co(NH_3)_6]$ $[Fe(CN)_6]$ $^1/_2 H_2O$ gefunden *g*	Sollwert *g*
25,0	0,00666 m	0,1268	0,1274
„	0,0106 m	0,1268	„
„	0,0186 m	0,1272	„
„	0,0266 m	0,1278	„
„	0,0266 m	0,1276	„
50,0	0,00533 m	0,1264	„
„	0,00933 m	0,1267	„
„	0,01333 m	0,1270	„
100,0	0,01666 m	0,1266	„

Aus den so erhaltenen Werten ersieht man leicht, daß das Gewicht der entstandenen Niederschläge einen Anstieg mit der Konzentration des Reagensüberschusses aufweist. Die Abweichungen der gefundenen Werte von dem Sollwert werden bei größeren Konzentrationen des überschüssigen Luteokobaltsalzes immer beträchtlicher.

Dieses Verhalten der untersuchten Fällungsreaktion möchten wir dadurch erklären, daß bei kleinen Luteokobaltsalzkonzentrationen auch Verbindungen von der Form $[Fe(CN)_6]n\,[Co(NH_3)_6](n\text{-}m)\,K_3m$ in geringer Menge neben LuteoeisenIII-cyanid entstehen, indem das EisenIII-cyanid teilweise noch K-Ionen bindet statt ausschließlich von $[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ gesättigt zu sein. Bei großen Konzentrationen an Luteokobaltsalz in der Lösung verläuft der Fällungsvorgang so, daß nun das entstandene LuteoeisenIII-cyanid mit Verbindungen von der allgemeinen Formel $[Fe(CN)_6]\,(n\text{-}m)\,[CO(NH_3)_6]n\,Cl_3m$ verunreinigt wird. Da auch die verunreinigenden Körper schwerlöslich sind, reagieren sie sehr langsam, indem sie praktisch in dem LuteoeisenIII-cyanid eingeschlossen bleiben.

Die Annahme, daß derartige Mischverbindungen existieren, stützt sich auch darauf, daß ähnliche Verbindungen mit anderen Anionen wie

$$\text{z. B. } [Co(NH_3)_6]\,P_2O_7 \text{ und } [Co(NH_3)_6]\,[PtCl_6)\,\tfrac{1}{2}\,H_2O$$

$$\text{oder } [Co(NH_3)_6]\,2\,[PtCl_6]\,2\,H_2O$$

in der chemischen Literatur beschrieben sind[1]).

Faßt man sämtliche Erörterungen zusammen, so gelangt man zu folgender Vorschrift:

Wird die Fällung, wie oben angegeben, unternommen, indem man den Reagensüberschuß bei Konzentrationen zwischen 0,01—0,03 m hält, so kann das KaliumeisenIII-cyanid mit Luteokobaltsalz bis auf $\pm$ 0,5% gefällt werden. Um hinsichtlich der Löslichkeit keinen merklichen Fehler zu begehen, darf das Volumen der zu untersuchenden Lösung 50 *cm* nicht überschreiten.

Temeschburg (Rumänien), Physikalisch-chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Stoffen (Ölfarben, Pflanzenschutzmitteln, Staub usw.).

Von

Gábor Vastagh.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Staatl. Ungarischen Hygienischen Institutes Budapest.

[Eingegangen am 27. November 1941.]

In der chemisch-technischen, aber auch in der hygienischen Analyse wird man oft vor die Aufgabe gestellt, Blei in solchen Materialien zu bestimmen, die neben geringen oder doch nicht überwiegenden Mengen organischer Substanz verhältnismäßig viel anorganisches Material enthalten. So enthalten z. B. Wachstuch, Linoleum, Ölfarben, Pflanzenschutzmittel meistens Blei, daneben mehr oder weniger anorganische Füll- und Farbstoffe. Den Gewerbehygieniker interessiert oft der Bleigehalt von alten Anstrichen (Gefahr der Bleivergiftung beim Zerschneiden von alten Eisenkonstruktionen!). Ich wurde einmal vor die Aufgabe gestellt, Blei in einem auf den Dächern gesammelten Staub zu bestimmen, der, aus den Abgasen einer Bleifarbenfabrik stammend, die Anwohner gefährdete; dieser Staub enthielt neben Quarz, Eisenoxyd, Backsteintrümmern usw. viel Teer- und Rußpartikelchen. Pflanzenschutzmittel

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nummer 58 (Kobalt), Teil B, S. 67, 72. Berlin (1932).

enthalten neben Blei- und Calciumarsenat Schutzkolloide und die Klebfähigkeit erhöhende Stoffe (Casein, Leim, Fettalkoholsulfonate). Die firnishaltigen Präparate (Wachstuch, Ölfarbenfilme) enthalten das Blei in Form von Bleiseife.

Man steht also vor einer ganz anderen Aufgabe, als wenn man minimale Mengen von Blei in biologischen Substanzen, wie Blut, Exkreten. Nahrungsmitteln bestimmen will. Über diese Frage gibt es eine umfangreiche Literatur. Dagegen findet man kaum Vorschriften zur Bleibestimmung in denjenigen Stoffen, die im Titel meiner Arbeit angeführt worden sind. Die „Official and tentative methods of analysis" der Vereinigten Staaten[1]) lassen das Blei in Pflanzenschutzmitteln in der Weise bestimmen, daß nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Abstumpfen der Säure das Blei als Bleichromat niedergeschlagen und dieses dann gewogen wird. Nach meinen Erfahrungen geht jedoch das so erhaltene Bleichromat auch nach langem Digerieren sogar durch das dichteste Filter hindurch, was nicht erstaunlich ist, da ja durch diese Behandlung die Schutzkolloide und Dispergiermittel nicht zerstört werden. Im Fall der Untersuchung des erwähnten Staubes waren nicht nur der Teer und der Ruß störend, sondern das ursprünglich als PbO und Pb_3O_4 vorhandene Blei war durch die Atmosphäre der Industriegegend weitgehend sulfatisiert. Daß in firnishaltigen Materialien das Blei nicht ohne Zerstörung der organischen Stoffe bestimmt werden kann, liegt auf der Hand. Die wenigen bestehenden Analysenvorschriften lassen das Material veraschen (sogar bei biologischen Substanzen wird meistens so verfahren!) und nehmen danach die Bestimmung des Bleis nach den Regeln der analytischen Chemie vor. Auf Grund von Erfahrungen von 1½ Jahrzehnten wenden wir in unserem Insitut zur Bestimmung von Metallen neben organischen Stoffen ausschließlich die nasse Zerstörung an. Beim Veraschen sind viele Metalle mehr oder weniger flüchtig, sie können dabei auch mit dem Material des Veraschungstiegels reagieren. In gesteigertem Maße bezieht sich das auf das Blei, das schon bei niedriger Temperatur flüchtig ist[2]) und dabei sowohl mit Platin sich legieren kann, wenn es durch die verkohlende organische Substanz reduziert wird, als auch mit Porzellan oder Quarz verschlacken kann. Zum Veraschen muß man aber, besonders wenn viel anorganisches Material anwesend ist, zuweilen recht hohe Temperaturen anwenden. Demgegenüber ist das eigentlich von E. Schulek eingeführte und mit seinen Mitarbeitern entwickelte Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd-Zerstörungsverfahren[3]), wie dies viele Tausende

[1]) S. 45, Washington (1930). — [2]) Siehe z. B. L. T. Fairhall, Americ. Journ. Publ. Health **28**, 825 (1938); F. Weyrauch, Ztschrft. Hyg. Infektionskrankh. **111**, 162 (1930). — [3]) Arsen: E. Schulek und P. v. Villecz, diese Ztschrft. **76**, 81 (1929); E. Schulek und P. Rózsa, Pharm. Zentralhalle **80**, 553 (1939) (in Medizinalkohle!), sowie G. Vastagh, Pharm. Zentralhalle **81**.

von Untersuchungen in unserem Institut, aber auch an anderen Stellen beweisen, bequem und sicher und ist vorzüglich geeignet zur Bestimmung sowohl minimaler als auch beträchtlicher Metallmengen in organischen Substanzen.

Im Falle des Bleis wird dieses Zerstörungsverfahren etwas unbequem, da nach beendeter Zerstörung das Blei als unlösliches Bleisulfat neben den übrigen anorganischen Stoffen vorliegt. Man kann jedoch aus diesem Gemenge das Blei durch Herauslösen des Bleisulfats mit Ammonium- oder Natriumacetat isolieren, wie dieses in der forensischen Analyse, allerdings nicht nach nasser Zerstörung, gebräuchlich ist[1]). Aus der Acetatlösung läßt sich das Blei in Form von Chromat auch unmittelbar abscheiden, ohne den Umweg über die Abscheidung mit Schwefelwasserstoff als Bleisulfid machen zu müssen, das dann noch in eine wägbare Form ($PbSO_4$, $PbCrO_4$) übergeführt werden muß, wie dies in der analytischen Chemie zuweilen gebräuchlich ist[2]). Nach meinen Untersuchungen läßt sich das Blei so sehr bequem und hinreichend schnell bestimmen. Über die Vorzüge der Bestimmung von Blei in Form von $PbCrO_4$ haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[3]) sowie Z. Karaoglanov und M. Michov[4]) berichtet. Mit der Ausfällung des Bleis aus Ammoniumacetatlösung mittels Chromats hat sich schon früher L. Guzelj[5]) befaßt. Ich hielt es jedoch für zweckmäßig, seine Vorschrift in einigen Punkten abzuändern. So ist z. B. das von ihm vorgeschlagene Glühen des Niederschlages bei 600° nach meinen Untersuchungen überflüssig. Auch habe ich den Einfluß von anderen, begleitenden Stoffen untersucht.

Es hat sich folgendes Untersuchungsverfahren als zweckdienlich erwiesen. Man wägt von der zu untersuchenden Substanz eine Menge ein, die 0,04—0,45 *g* Blei entspricht. Diese kann an organischer Substanz (Kohle, Gummi, Fett, Holz usw.) praktisch fast unbegrenzte Mengen enthalten, von säureunlöslichen Stoffen (Quarz und anderen Gesteinstrümmern) etwa 1,5—2 *g*. Das Verfahren wurde ferner in Anwesenheit folgender Metallmengen geprüft: 0,2 *g* Eisen, 0,2 *g* Kupfer, 0,3 *g* Zink, 0,3 *g* Cadmium, 0,2 *g* Zinn, 0,07 *g* Chrom, 0,2 *g* Aluminium, 0,2 *g* Calcium, 0,2 *g*

265 (1940). Quecksilber: E. Schulek und I. Floderer, diese Ztschrft. **96**, 388 (1934). Eisen: E. Schulek und I. Floderer, diese Ztschrft. **117**, 176 (1939). Kupfer: G. Vastagh, Pharm. Zentralhalle **80**, 273 (1939). Mangan: E. Schulek und P. Menyharth, Ber. Ung. Pharm. Ges. **15**, 513 (1939) (ungarisch).

[1]) V. Froboese, Arch. f. Hyg. **96**, 289 (1926). Fr. Fretwurst und A. Hertz, Arch. f. Hyg. **104**, 215 (1930). A. Necke und H. Müller, Arch. der Pharm. **271**, 81 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 149 (1934). K. Höll, diese Ztschrft. **102**, 4 (1935). — [2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 145 (1923). — [3]) Diese Ztschrft. **81**, 275 (1930). — [4]) Diese Ztschrft. **103**, 113 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **104**, 107 (1936).

Mangan, 0,2 *g* Arsen, 0,1 *g* Antimon sowie Magnesium und Alkalimetalle. Damit soll nicht etwa gesagt werden, daß mehr von diesen Metallen nicht zugegen sein darf, sondern daß ich meine Versuche nur auf die angegebenen Mengen ausgedehnt habe. Im Bedarfsfall kann man ja die Menge der Acetatlösung erhöhen. Barium darf jedoch nicht zugegen sein.

Man gibt die Substanz in einen Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas von 100 *ccm* Inhalt; übersteigt die Menge der organischen Substanz 6—8 *g*, so nimmt man einen 250 *ccm*-Kolben. Flüssige Substanzen (z. B. Pflanzenschutzmittel) werden mit Wasser in den Kolben gespült. Man wirft in den Kolben 1—2 Glasperlen und gibt je nach der Menge der Substanz 5—20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu. Je mehr Schwefelsäure vorhanden ist, um so bequemer und schneller geht die Zerstörung vonstatten, um so weniger verharzt die organische Substanz; jedoch dauert auch das Abrauchen der Schwefelsäure nach beendeter Zerstörung länger. Auch das bedingt eine Erhöhung der Schwefelsäuremenge, wenn viel schwerlösliche und zum Stoßen neigende anorganische Körper (Fe, Al, Ca) anwesend sind. Muß man sehr viel organisches Material zerstören, so kann man mit der Schwefelsäure auf 50 *ccm*, ja noch höher hinaufgehen.

Ich habe in vielen, auch extremen Fällen, folgende Art der Zerstörung angewendet. Um die Menge der im Verhältnis zur organischen Substanz notwendigen Schwefelsäure nicht allzu groß werden zu lassen, gebe ich die zu zerstörende Substanz in kleinen Anteilen in den Kolben. So ist immer viel Schwefelsäure im Verhältnis zur zerstörenden Substanz vorhanden. Ein weiterer Anteil der Substanz wird immer erst dann zugegeben, wenn der vorherige Anteil schon vollständig zerstört ist. Es konnten so z. B. 18 *g* Tomaten-Trockenpulver in 4 Stdn., 73 *g* Salbe in 1½ Arbeitstagen vollständig zerstört werden. Die Menge der Schwefelsäure betrug immer 100 *ccm*. Die Salbe hielt ich in geschmolzenem Zustand in einem Kochbecher und goß die Anteile in den Kolben; am Ende habe ich den Kochbecher mit Filtrierpapierschnitzeln ausgewischt. Das Tomatenpulver gab ich mit einem Löffelchen in den Zerstörungskolben.

Die Zerstörung der organischen Substanz wird so ausgeführt, daß man den schräg eingespannten Kolben mit einer kleinen Flamme erwärmt, bis weiße SO_3-Dämpfe auftreten. Hat man die Substanz mit Wasser in den Kolben gespült, so wird dieses so lange gekocht, bis die Schwefelsäure genügend konzentriert ist. Nun gibt man 30%iges Wasserstoffperoxyd (es braucht aber nicht das teure Perhydrol zu sein; die in anderen Produkten enthaltenen geringen Mengen von Phosphorsäure stören nach meinen Versuchen nicht) anfangs tropfenweise zu dem lebhaft kochenden Gemenge. Nach Zugabe von einigen Tropfen kann man auch schneller in dünnem Strahl zufließen lassen, doch lehrt die Erfahrung, daß die meisten organischen Substanzen schneller zerstört werden, wenn die

Schwefelsäure nicht verdünnt wird, sondern die Wasserstoffperoxydtropfen in schneller Folge in die kochende konz. Säure gelangen. Man setzt das Zugeben von Wasserstoffperoxyd so lange fort, bis während einer kleinen Pause im Zugeben die Schwefelsäure sich auch nach einige Minuten langem Kochen nicht mehr bräunt. Wenn beim Vorliegen von viel oder schwer zerstörbarer organischer Substanz (Fettsubstanzen, Kohleteilchen) das Reaktionsgemenge durch Zugabe von viel Wasserstoffperoxyd zu sehr verdünnt wird, ist es ratsam, einige Zeit mit der Zugabe von Wasserstoffperoxyd aufzuhören und das Gemenge so lange zu kochen, bis wieder SO_3-Dämpfe auftreten; dann fängt man wieder das anfangs vorsichtige Zutröpfeln des Wasserstoffperoxyds an.

Die im Anfang des Zerstörungsprozesses schwarze, dunkle Lösung wird nach vollständiger Mineralisation hell und farblos (bzw. vom gegebenenfalls anwesenden Eisen, Kupfer oder Chrom gefärbt). Es kann jedoch auch vorkommen, besonders wenn es an Schwefelsäure fehlt, daß sich die organische Substanz am Anfang der Zerstörung verharzt und in Form von festen Ballen auf der Flüssigkeit schwimmt. Diese Ballen lassen sich nur mit Wasserstoffperoxyd nur sehr langsam zerstören; man gibt also in solchen Fällen zur etwas (doch nicht vollständig!) abgekühlten Lösung etwa 10—20 *ccm* rauchende Salpetersäure, anfangs tropfenweise, später in dünnem Strahl; danach fängt man wieder mit dem Kochen des Reaktionsgemenges an. Wenn dabei keine braunen Dämpfe mehr entweichen, wird die H_2O_2-Zugabe wieder aufgenommen. Sind die Ballen nicht ganz zerstört, so wird die HNO_3-Behandlung wiederholt.

Das Gemenge muß nun nach beendeter Zerstörung von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreit werden. Zu diesem Zweck wird durch ein gebogenes Glasrohr ein Luftstrom auf die im Kochen gehaltene Schwefelsäure geblasen[1]), und zwar so lange, bis im Kolben, je nach der Menge der unlöslichen Salze, etwa 1—2 *ccm* Schwefelsäure zurückbleiben.

Wird bei der Zerstörung auch Salpetersäure verwendet, so bleibt oft ein Teil davon zurück (Nitrosylschwefelsäure?), der durch H_2O_2 nicht ganz sicher zersetzt wird. Da diese im Verlauf der Analyse stören würde, muß sie vollständig zersetzt werden. Nach beendeter Mineralisation gibt man daher tropfenweise zur kochenden Schwefelsäure zweimal je 3 *ccm* konz. Salzsäure. Beim Abrauchen der Schwefelsäure wird diese Salzsäure vollständig verflüchtigt.

Man gibt nun in den abgekühlten Kolben etwa 100 *ccm* Wasser und kocht kurze Zeit auf. (Bei Anwesenheit von Zinn muß man einige Minuten kochen; auch soll man in diesem Fall die Schwefelsäure nur auf etwa 4—5 *ccm* eindampfen.) Man läßt abkühlen, filtriert durch ein Filter von Schleicher & Schüll Nr. 589,3 (Blauband) von 9 *cm* Durchmesser,

[1]) Vgl. E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. **92**, 352 (1933).

wobei darauf zu achten ist, daß vom unlöslichen Rückstand möglichst wenig aufs Filter gelangt. In vielen Fällen kann man übrigens auch mit dem schneller filtrierenden Weißband-Filtrierpapier auskommen. Den Kolbeninhalt und das Filter wäscht man mit insgesamt 50 *ccm* 0,5%iger $(NH_4)_2SO_4$-Lösung aus (das Ammoniumsulfat drängt die Löslichkeit des Bleisulfats zurück), wobei das Ungelöste wieder im Kolben zurückgehalten wird. In Gegenwart von Chrom ist das Filtrat zuweilen etwas trübe; in diesem Fall muß man durch ein neues Blaubandfilter filtrieren.

Wir haben nun als unlöslichen Rückstand Blei, Calcium und Chrom [unlösliche Modifikation des Chromisulfates[1])] als Sulfate, einen Teil des Eisens, des Aluminiums und des Zinns als basische Sulfate, sowie die Kieselsäure und die unlöslichen Gesteinstrümmer. Die übrigen Metalle sind in ihrer überwiegenden Menge in Lösung gegangen und so entfernt worden. Aus dem Rückstand kann das Blei mit Ammonium- oder Natriumacetat herausgelöst werden. Man kann sowohl eine 15%ige Ammoniumacetatlösung gebrauchen als auch eine Lösung, die im Liter 180—200 *g* krystallisiertes Natriumacetat enthält, sowie zur Hebung der Lösungsfähigkeit 25 *g* Eisessig. Man gibt 20 *ccm* Acetatlösung in den Kolben, kocht gelinde einige Minuten und gießt dann die heiße Lösung aufs Filter. Wenn vorher, beim Abfiltrieren der schwefelsauren Lösung, merkliche Mengen von Unlöslichem aufs Filter gelangt sind, so muß man die heiße Acetatlösung einigemal durchs Filter hindurchgießen, um das Blei sicher in Lösung zu bringen oder noch besser, man digeriert das Filtrierpapier mit der Acetatlösung, bevor diese zum Lösen der Hauptmenge gebraucht wird, und filtriert durch ein neues Filter. Das Herauslösen des Bleis wird noch einmal wiederholt mit einem Gemisch von 5 *ccm* Acetatlösung und 5 *ccm* Wasser; endlich werden der Kolben und das Filter mit insgesamt 50 *ccm* heißem Wasser (das auch 1—2 *ccm* Acetatlösung enthalten kann) ausgewaschen. Das Filtrierpapier darf nach dieser Behandlung durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt werden.

Das klare Filtrat wird in einem 250 *ccm*-Griffin-Kochbecher gesammelt. Hat man das Herauslösen des Bleis mit Ammoniumacetat vorgenommen, so gibt man noch 5 *ccm* 10%ige Essigsäure hinzu. Enthält die Untersuchungssubstanz Eisen oder Aluminium, so bleiben deren basische Sulfate im Rückstand. Beim Kochen mit der Acetatlösung gehen diese zum Teil in Lösung; beim Verdünnen und späteren Aufkochen des Filtrates scheiden sie sich zum Teil infolge hydrolytischer Spaltung als schleimige Niederschläge aus. Um dieses zu verhindern und dadurch ein nochmaliges Filtern zu umgehen, müssen die genannten Metalle komplex gebunden werden; hierzu verwendete ich die auch schon in anderen Fällen[2])

[1]) Siehe E. Schmidt, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, I, 7. Aufl., S. 1152, Braunschweig (1933). — [2]) G. Vastagh, Pharm. Zentralhalle **80**, 273 (1939).

gut bewährte Citronensäure. Man gibt zur Lösung 0,5—1 *g* krystallisierte Citronensäure, verdünnt die Lösung mit Wasser zu etwa 150 *ccm* und kocht auf. Auch bei Gegenwart von viel Eisen muß die Lösung vollständig klar und citronengelb bleiben, nicht opalisierend und bräunlich. Hat sich das Eisen schon vorher als $Fe(OH)_3$ abgeschieden, so geht es bei nachträglicher Zugabe von Citronensäure erst bei anhaltendem Erwärmen in Lösung. Sollte man etwa auch in Gegenwart von Chrom solche Ausscheidungen bemerken, so hilft auch hier Zugabe von Citronensäure.

Wenn die Flüssigkeit zu kochen beginnt, gibt man 10 *ccm* 10%ige Kaliumchromatlösung hinzu, und zwar die ersten 5 Kubikzentimeter tropfenweise, das übrige in dünnem Strahl. Das Reagens soll nicht die Wand des Kochbechers entlang fließen. Der Inhalt des Bechers wird auch während des Fällens mit einer kleinen Flamme in ständigem Kochen gehalten, ja noch 1—2 Min. nach beendigter Zugabe des Kaliumchromats, bis sich der gelbe Niederschlag sichtlich zusammenballt. Im Notfall kann man schon in 1 Stde. filtrieren, doch geht dann die Filtration etwas langsam vonstatten. Besser ist es, wenn man erst im Laufe des Tages filtriert. Zum Filtrieren sind Jenaer Glas-Filtertiegel 10 G 4 zu benutzen. Unter leichtem Unterdruck geht das Filtrieren sehr schnell, der Niederschlag läßt sich mit Hilfe eines Wasserstrahles schnell aufs Filter bringen. Sollte etwas Bleichromat an der Wand des Kochbechers haften bleiben, so wird dieses in einigen Tropfen Wasser mit 1—2 Tropfen 10%iger Natronlauge gelöst und dann durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt. Die im Filtertiegel befindliche $PbCrO_4$-Schicht kann diesen feinverteilten Niederschlag schon gut zurückhalten. Der Tiegel wird zuerst mit einer Lösung von 10 *ccm* heißem Wasser + 1 *ccm* Acetatlösung (gegebenenfalls auch einem Kryställchen Citronensäure) ausgewaschen, dann mit etwa 50 *ccm* heißem Wasser. Das Waschwasser ist nach den ersten 20—30 *ccm* schon vollständig farblos. In keinem Falle konnte ich die von L. Guzelj[1]) zuweilen beobachtete schwere Auswaschbarkeit des Niederschlages bemerken; es dürfte dies an der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen liegen. Die Filtertiegel werden dann 2 Stdn. bei 140° getrocknet. Das Gewicht des Niederschlages ergibt, mit 0,6341 multipliziert, die Menge des Bleis.

Der aus dem stöchiometrischen Verhältnis $Pb : PbCrO_4$ errechnete Faktor wäre 0,6411; wie jedoch die Angaben in Tab. I (S. 286) zeigen, ergibt der erhaltene Niederschlag bei Benutzung des stöchiometrischen Faktors immer einen im Durchschnitt um 1,096% zu hohen Bleiwert, wenigstens innerhalb der gewählten Grenzen. Und dieses unabhängig davon, ob man einfach aus einer Bleinitratlösung oder aus einer Lösung von $PbSO_4$ in Ammonium- oder Natriumacetatlösung ausfällt. Die Ursache dieser

[1]) a. a. O.

Erscheinung habe ich nicht festgestellt. Durch weiteres Erhöhen der Trocknungstemperatur auf über 140° hinaus läßt sich das Ergebnis auch nicht ändern. (Bei 130° getrocknet, ist das Gewicht der Niederschläge um kaum 0,1 *mg* höher!) Ich mußte daher mit einem empirischen Faktor rechnen. Da die Abweichung bei jeder in Betracht kommenden Niederschlagsmenge dieselbe ist, kann man annehmen, daß der Niederschlag

Tabelle I.

Blei eingewogen *g*	Gefällt	Bleichromat erhalten *g*	Blei, stöchiometrisch berechnet *g*	Abweichung %
0,0475	aus wäßriger Lösung	0,0748	0,0480	+1,06
0,0475	„ „ „	0,0749	0,0480	+1,06
0,1184	„ „ „	0,1866	0,1196	+1,04
0,1184	„ „ „	0,1866	0,1196	+1,04
0,1184	„ „ „	0,1867	0,1197	+1,10
0,2376	„ „ „	0,3750	0,2404	+1,18
0,2376	„ „ „	0,3749	0,2403	+1,15
0,3560	„ „ „	0,5618	0,3602	+1,18
0,3560	„ „ „	0,5615	0,3600	+1,12
0,4753	„ „ „	0,7500	0,4808	+1,16
0,4753	„ „ „	0,7498	0,4807	+1,13
0,0475	in Gegenwart von 25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,0747	0,0479	+0,85
0,1184	„	0,1865	0,1196	+1,00
0,1184	„	0,1867	0,1197	+1,10
0,2376	„	0,3750	0,2404	+1,18
0,3560	„	0,5617	0,3601	+1,15
0,1184	dasselbe + 2 *g* Citronensäure	0,1867	0,1197	+1,10
0,2376	„ „ „	0,3749	0,2403	+1,15
0,0475	in Gegenwart von 25 *ccm* Ammoniumacetatlösung + 5 *ccm* 10%ige Essigsäure	0,0747	0,0479	+0,85
0,1184	„	0,1866	0,1196	+1,04
0,1184	„	0,1867	0,1197	+1,10
0,2376	„	0,3751	0,2405	+1,22
0,3560	„	0,5618	0,3602	+1,18
0,1184	dasselbe + 2 *g* Citronensäure	0,1867	0,1197	+1,10
0,2376	„ „ „	0,3751	0,2405	+1,22
0,1184	in Gegenwart von 50 *ccm* Ammoniumacetatlösung + 2 *g* Citronensäure + 10 *ccm* 10%ige Essigsäure	0,1866	0,1196	+1,04
0,1184	„	0,1867	0,1197	+1,10

immer dieselbe Zusammensetzung besitzt. [Die Verwendung von empirischen Faktoren und Korrektionen in der Gewichtsanalyse ist nicht neu; ich verweise auf die Arbeiten von L. W. Winkler[1]).]

Zur Entfernung des Niederschlages aus dem Filtertiegel wird dessen Hauptmenge mechanisch entfernt, das Übrige wird in kurzer Zeit in etwa 5%iger Natronlauge, gegebenenfalls auch in verdünnter Salpetersäure gelöst, sodann wird reichlich Wasser hindurchgesaugt.

Zum Beweis der Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode führte ich folgende Versuche aus. Ich bereitete eine $Pb(NO_3)_2$-Lösung, deren Bleigehalt ich nach L. W. Winkler[2]) bestimmte. Aus dieser Stammlösung maß ich die zu den Bestimmungen nötigen verschiedenen Bleimengen ab, wozu kalibrierte Winklersche Hahnpipetten verwendet wurden. Die Fällung des Bleis führte ich immer in einer Lösung aus, deren Volumen etwa 150 *ccm* betrug. Tabelle I (S. 286) zeigt die Resultate sowie die verschiedenen zugegebenen Acetat- und Säuremengen. Wie man aus dieser Tabelle ersieht, ist das Gewicht des Chromatniederschlags unabhängig von den Zugaben immer gleich. Aus den in dieser Tabelle gemachten Angaben habe ich den oben angegebenen empirischen Faktor berechnet. Bei den weiteren Tabellen ist unter „Blei gefunden" schon immer die mit diesem Faktor berechnete Bleimenge angegeben.

Bei den weiteren Versuchen wurden zur abgemessenen Bleilösung die in Tab. II (S. 288) angeführten Metalle, meistens in Form ihrer Salze, und dann 3 *ccm* konz. Schwefelsäure zugegeben; darauf wurde das Ganze bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingekocht und endlich auf ein kleines Volumen eingeengt. Bei Eisen, Zinn, Antimon und Arsen wurde auch mit Wasserstoffperoxyd behandelt. Sodann verfuhr ich so, wie es eingangs beschrieben wurde. Ich trachtete, den Einfluß jener Metalle festzustellen, mit deren Anwesenheit man in Farben, Pflanzenschutzmitteln, gewerblichem Staub rechnen kann. Beim Chrom verfuhr ich so, daß ich in den vorherigen Untersuchungen erhaltenes reines Bleichromat einwog[3]) und dieses der H_2SO_4-H_2O_2-Zerstörung unterwarf. Aus dem Zerstörungsrückstand habe ich das Blei herausgelöst und niedergeschlagen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II (S. 288) zusammengefaßt. Wie ersichtlich ist, läßt sich das Blei nach der vorgeschlagenen Art neben fast allen in Betracht kommenden fremden Substanzen mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

In Gegenwart von Barium kann jedoch Blei auf diese Weise nicht bestimmt werden. Bleisulfat kann nämlich von Bariumsulfat nur dann durch Lösen mit Ammonium- oder Natriumacetatlösung getrennt werden, wenn

[1]) Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Die chemische Analyse **29**. Stuttgart (1931). — [2]) a. a. O. S. 117. — [3]) In Zigarettenhülsen; siehe E. Schulek und P. v. Villecz, diese Ztschrft. **76**, 81 (1929).

Tabelle 11.

Blei eingewogen *g*	Zugegebene Fremdsubstanz *g*	Herausgelöst mit	Bleichromat erhalten *g*	Blei gefunden *g*	Abweichung %
0,1184	Cd 0,25	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1867	0,1184	± 0
0,1184	„	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,1866	0,1183	− 0,1
0,0475	Zn 0,35	„ „	0,0746	0,0473	− 0,4
0,1184	„	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1864	0,1182	− 0,2
0,2376	„	„ „	0,3750	0,2378	+ 0,1
0,0475	Cu 0,20	„ „	0,0745	0,0472	− 0,7
0,1184	„	„ „	0,1865	0,1183	− 0,1
0,1184	„	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,1863	0,1181	− 0,3
0,2376	„	„ „	0,3745	0,2375	+ 0
0,1184	Wasserglas 0,20	„ „	0,1870	0,1186	+ 0,2
0,2376	„	„ „	0,3750	0,2378	+ 0,1
0,3560	„	„ „	0,5614	0,3560	± 0
0,0475	Fe 0,10	„ „	0,0746	0,0473	− 0,4
0,0475	„	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,0749	0,0475	± 0
0,1184	„	„ „	0,1862	0,1181	− 0,3
0,1184	„	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,1863	0,1181	− 0,3
0,2376	„	„ „	0,3748	0,2377	± 0
0,2376	„	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,3751	0,2379	+ 0,1
0,0475	Ca 0,20	„ „	0,0746	0,0473	− 0,4
0,0475	„	„ „	0,0748	0,0474	− 0,2

0,1184	Ca 0,20	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1866	0,1183	− 0,1
0,1184	„	„ „	0,1870	0,1186	+ 0,2
0,2376	„	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,3748	0,2377	± 0
0,2376	„	„ „	0,3750	0,2378	+ 0,1
0,3560	„	„ „	0,5613	0,3559	± 0
0,3560	„	„ „	0,5610	0,3557	− 0,1
0,1184	Sb 0,10	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1863	0,1181	− 0,3
0,1184	„	„ „	0,1864	0,1182	− 0,2
0,0475	As 0,20	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,0746	0,0473	− 0,4
0,1184	„	„ „	0,1866	0,1183	− 0,1
0,1184	„	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1866	0,1183	− 0,1
0,2376	„	„ „	0,3750	0,2378	+ 0,1
0,1184	Al 0,10	„ „	0,1863	0,1181	− 0,3
0,1184	„	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,1862	0,1181	− 0,3
0,2376	„	„ „	0,3746	0,2375	± 0
0,1184	Sn 0,20	„ „	0,1862	0,1181	− 0,3
0,1184	„	„ „	0,1861	0,1180	− 0,4
0,1184	Mn 0,20	„ „	0,1863	0,1181	− 0,3
0,1184	„	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,1866	0,1183	− 0,1
Bleichromat	0,2326	25 *ccm* Ammoniumacetatlösung	0,2324	—	− 0,1
„	0,2126	„ „	0,2124	—	− 0,1
„	0,4186	25 *ccm* Natriumacetatlösung	0,4182	—	− 0,1
„	0,4618	„ „	0,4615	—	− 0,1
„	0,3197	„ „	0,3194	—	− 0,1

Bei den Eisen und Aluminium enthaltenden Proben wurde jeweils auch 1 *g* Citronensäure in der 150 *ccm* betragenden Flüssigkeit gelöst.

das Gemenge der beiden Salze vorher nicht erwärmt worden ist. Wird jedoch ein Bleisalz in Gegenwart von $BaSO_4$ mit H_2SO_4 abgeraucht, so kann man danach das Blei auch mit noch so langer oder noch so oft wiederholter Acetatbehandlung nicht mehr quantitativ zurückerhalten, sondern es treten Verluste von 5—10% auf. Dieses Verhalten hängt anscheinend mit der von E. Schulek[1]) festgestellten ausgeprägten komplexbildenden Eigenschaft des Bariums zusammen. J. Majdel[2]) nimmt die Bildung eines Doppelsalzes $Ba<\begin{matrix}SO_4\\SO_4\end{matrix}>Pb$ an. Jedenfalls ist das beschriebene Verfahren in Gegenwart von Barium unbrauchbar und die darüber von Treadwell[3]) gemachten Angaben (Trennung von Ba-Pb durch Ammoniumacetat) sind unrichtig. Ist auch Barium gegenwärtig, so muß man die Sulfate nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie mit Soda aufschließen.

Ist die Menge des Bleis klein oder die Menge der zu zerstörenden organischen Substanz allzu groß, so kann man auch maßanalytisch arbeiten. Die Einwage enthalte 0,005—0,030 *g* Blei. Das Zerstören, Abrauchen usw. wird wie bei dem gewichtsanalytischen Verfahren beschrieben durchgeführt. Zum Auswaschen des Sulfatrückstandes genügen meistens 30 bis 40 *ccm* 0,5%ige $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, zum Herauslösen des Bleies 15+5 *ccm* Acetatlösung und 30 *ccm* heißes Wasser. (Sollte der unlösliche Sulfatrückstand sehr groß sein, so empfiehlt es sich, die beim gewichtsanalytischen Verfahren angegebene Menge zu gebrauchen.) In Gegenwart von Fe oder Al gibt man auch hier 0,5—0,8 *g* Citronensäure zum Filtrat, ergänzt das Volumen mit Wasser zu 80—100 *ccm* und schlägt das Blei unter Kochen mit 5 *ccm* 10%iger K_2CrO_4-Lösung nieder. Dieser Niederschlag soll unbedingt über Nacht stehen. Sodann filtriert man durch ein Allihnrohr aus Jenaer Glas mit Sinterglasfilter (15a G 4), wäscht den Niederschlag zuerst mit 5 *ccm* heißem Wasser, das wenig Acetatlösung (gegebenenfalls auch Citronensäure) enthält, dann zweimal mit je 25 *ccm* heißem Wasser. Man achte dabei darauf, daß kein eingetrocknetes Kaliumchromat im oberen Teile des Allihnrohres haften bleibt. Das Bleichromat ist in verdünnter Salzsäure etwas schwer löslich, eine Erhöhung der Säurekonzentration ist wiederum im Hinblick auf die Genauigkeit der Titration unerwünscht. Man kann jedoch das Auflösen erleichtern, wenn man zur Salzsäure auch Natriumchlorid gibt; folgende Lösung hat sich bewährt: 5%ige Salzsäure, die in 100 *ccm* 22—23 *g* NaCl enthält. Von dieser Lösung gibt man 30—35 *ccm* kalt in das Allihnrohr. Man kann dabei das Lösen des Bleichromates durch Reiben mit einem Glasstab beschleunigen. Endlich wird das Rohr mit 30 *ccm* kaltem Wasser ausgewaschen. Der Titer dieser salzsauren $PbCrO_4$-Lösung bleibt nach meinen Versuchen mehrere

[1]) Persönliche Mitteilung. — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 36, 42 (1931). — [3]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 145 (1923).

Stunden lang unbedingt konstant; wenn die Lösung jedoch längere Zeit (über Nacht) steht, besonders am Licht, so sinkt der Titer unter Chlorentwicklung.

Tabelle III.

Blei eingewogen *g*	Zugegebene Fremdsubstanz *g*	Verbrauchte 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Blei gefunden *g*
0,0094	Cu 0,20	1,38	0,0095
0,0094	„	1,39	0,0096
0,0188	„	2,73	0,0189
0,0188	„	2,74	0,0189
0,0094	Fe 0,10	1,37	0,0095
0,0094	„	1,38	0,0095
0,0188	„	2,74	0,0189
0,0188	„	2,75	0,0190
0,0282	„	4,10	0,0283
0,0282	„	4,11	0,0284
0,0094	Ca 0,20	1,38	0,0095
0,0094	„	1,40	0,0097
0,0188	„	2,73	0,0189
0,0188	„	2,74	0,0189
0,0282	„	4,11	0,0284
0,0282	„	4,09	0,0282
0,0188	As 0,20	2,74	0,0189
0,0188	„	2,74	0,0189
0,0282	„	4,10	0,0283
0,0282	„	4,12	0,0285
0,0094	Al 0,10	1,38	0,0095
0,0094	„	1,40	0,0097
0,0282	„	4,10	0,0283
0,0282	„	4,10	0,0283

Die erhaltene Lösung bringt man in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben, gibt 1 *g* grobkrystallines Kaliumhydrogencarbonat hinzu[1]) und bevor sich dieses vollständig aufgelöst hat, 1—2 *g* KJ und titriert gleich danach[2]) das freigemachte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Es ist ratsam, die Titration gegen Ende langsam auszuführen unter stärkerem Schütteln; so wird die Gefahr einer Übertitrierung vermieden. Auch soll man die angegebene Bleimenge nicht überschreiten, da die grüne Farbe der Chromlösung die Beobachtung der blauen Jodstärkefarbe stört. Sollte sich während der Titration Bleijodid in goldgelben Blättchen, die

[1]) Siehe E. Schulek und A. Dózsa, diese Ztschrft. **86**, 81 (1931). — [2]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II. 2. Aufl., S. 449 (1931).

ebenfalls als störend empfunden werden, ausscheiden, so wird dieses mit einigen Kubikzentimetern HCl-NaCl-Lösung aufgelöst. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 0,006907 *g* Blei. Die maßanalytisch erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle III (S. 291).

Man könnte die Bleibestimmung auch mittels Mikro-Maßanalyse (mit 0,01 n- oder noch verdünnterer Maßflüssigkeit) ausführen; diesbezüglich verweise ich auf die S. 281, Anm. 1 angeführte Literatur.

Tabelle IV zeigt einige Resultate, die ich bei der praktischen Anwendung der Methode erhalten habe.

Tabelle IV.

Untersuchte Substanz	Einwage *g*	Erhaltenes Bleichromat bzw. verbrauchte 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	Blei gefunden %
Pflanzenschutzmittel: Hauptmenge Calciumarsenat, dann Casein und Leim	3,6531 3,8684	0,1093 *g* 0,1157 *g*	1,90 1,89
Staub: Sand, Backsteintrümmer, Quarz, Glimmer, Ruß, Teer, Eisenoxyd	0,5500 0,6052	0,1007 *g* 0,1109 *g*	11,61 11,66
Salbe: 86% Vaseline und Lanolin, 0,21% Al_2O_3	73,4900 68,3722	2,11 *ccm* 1,97 *ccm*	0,0140 0,0136

Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine.

IV.[1]) Nachweis verschiedener Amine mittels Methyl-bindons.

Von

Gustav Wanag.

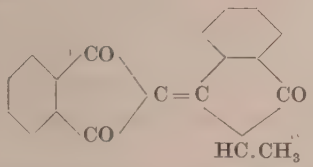
Aus dem Organischen Laboratorium der Lettländischen Universität Riga.

[Eingegangen am 8. Dezember 1941.]

A. Hantzsch und J. Zortman[2]), die als erste das Methyl-bindon darstellten, fanden, daß dieses die charakteristische Reaktion des Bindons nicht gibt, daß also keine Blaufärbung beim Erhitzen mit p-Toluidin in Eisessig entsteht. Ob Methyl-bindon mit Toluidin in Eisessig überhaupt eine Färbung gibt, ist aus der Arbeit der obengenannten Autoren nicht ersichtlich. Es zeigte sich, daß Methyl-bindon mit p-Toluidin wie auch mit

[1]) III. Mitteilung: Diese Ztschrft. **122**, 119 (1941). — [2]) Ann. der Chem. **392**, 322 (1912); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 23 (1938).

Anilin in Eisessig eine grüne Färbung gibt[1]), die mit Anilin bei der Verdünnung 1:10000 noch bemerkbar ist. Es war nicht ohne Interesse, zu verfolgen, ob diese Reaktion mit Methyl-bindon auch so allgemein und charakteristisch ist, wie die in den vorigen Mitteilungen beschriebene Reaktion mit Bindon.

Methylbindon 

Alle drei Toluidine und die vier untersuchten Xylidine geben mit Methyl-bindon in Eisessig eine ebensolche grüne Färbung wie Anilin selbst. Es ist bemerkenswert, daß auch 1,3,2-Xylidin und Mesidin, die mit Bindon eine abweichende Reaktion zeigen [in größerer Verdünnung eine violette Färbung[2])], mit Methyl-bindon sich völlig wie andere aromatische primäre Monoamine verhalten, so daß die Reaktion mit Methyl-bindon in Zweifelsfällen als Ergänzungsreaktion zum Nachweis primärer aromatischer Amine dienen kann. Eine grüne Färbung mit Methyl-bindon in Eisessig geben auch Aminodiphenyle, Naphthylamine u. a. (vgl. die Tabelle S. 300/304). Es zeigte sich also, daß alle untersuchten primären aromatischen Monoamine mit Methyl-bindon in Eisessig eine grüne Färbung geben.

Ähnlich wie bei der Reaktion mit Bindon kann man auch hier statt der freien Base verschiedene Salze dieser Base verwenden, wenn man nur vor der Ausführung der Reaktion wasserfreies Natriumacetat zusetzt. Während aber bei der Reaktion mit Bindon ein Überschuß an Natriumacetat nicht schadet, muß man hier vor der Verwendung überschüssigen Natriumacetats warnen, da es die Reaktion stört: Gibt man zu der erhaltenen grünen Lösung festes Natriumacetat zu und schüttelt durch, so verschwindet die grüne Farbe rasch. Statt Natriumacetat kann man ein anderes Acetat, z. B. Zinkacetat, verwenden; ein großer Überschuß von Zinkacetat ist aber auch hier ungünstig. Der Nachweis aromatischer primärer Amine nach der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mit Zinkstaub in Eisessig ohne Isolierung der entstehenden Amine, wie er früher[3]) beschrieben worden ist, läßt sich auch hier durchführen.

Acylierte primäre Amine geben mit Methyl-bindon keine positive Reaktion mehr.

Mit vielen aromatischen Diaminen ist die Reaktion ebenfalls positiv, wenn auch weniger empfindlich als mit Monoaminen, versagt aber mit

[1]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 408, 410 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 24 (1938). — [2]) G. Wanag, diese Ztschrft. **113**, 21, 26 (1938). [3]) Vgl. G. Wanag, diese Ztschrft. **119**, 416, Fußnote 1 (1940).

ortho-Diaminen, die nur braune oder bräunliche Lösungen geben. Ist aber eine Aminogruppe des ortho-Diamins acetyliert, so ist auch hier die Reaktion positiv (o-Aminoacetanilid). Weiter ist die Reaktion positiv mit Benzidin, Diphenylin und auch 2,2′-Diaminodiphenyl, das, wie bekannt, einige Eigenschaften der ortho-Diamine zeigt. Dagegen gibt sym. Toluylendiamin die grüne Färbung nicht, sondern nur braune Lösungen. Näheres ist aus der Tabelle S. 300/304 ersichtlich.

Aromatische Tri- und Tetramine, die in einem und demselben Kern mehr als zwei Aminogruppen enthalten, geben die grüne Färbung mit Methyl-bindon in Eisessig nicht mehr, sondern nur braune und bräunliche Lösungen. Sind aber drei oder vier Aminogruppen in verschiedenen Kernen verteilt, so ist die Reaktion positiv (Leukofuchsin, Tetraamino-ditolylmethan).

Primäre aromatische Amine, die andere funktionelle Gruppen im Molekül erhalten, geben auch in vielen Fällen eine positive Reaktion. So stört eingeführtes Halogen die Reaktion nicht, bei ortho-Substitution zur Aminogruppe ist nur die Empfindlichkeit geringer. Anhäufung der Halogene im Molekül ist für die Empfindlichkeit der Reaktion auch hier, ebenso wie bei Bindon, nicht günstig; so gibt z. B. Tribromanilin die Reaktion nicht mehr.

Freie, sowie ätherifizierte Hydroxylgruppen stören die Reaktion nicht, so daß diese mit Aminophenolen, Aminonaphtholen, Anisidinen, Phenetidinen u. a. positiv ist. Ebenso stört die Carbonylgruppe nicht (Aminoacetophenon). Auch eine freie oder esterifizierte Carboxylgruppe stört nicht, bei ortho-Substitution ist nur die Empfindlichkeit viel geringer. So gibt Anthranilsäure nur in ziemlich konzentrierten Lösungen mit Methyl-bindon in Eisessig eine grüne Färbung, während para- und besonders meta-Aminobenzoesäure dieselbe Färbung in viel verdünnterer Lösung geben. Ebenso ist schon rein qualitativ ersichtlich, daß die Reaktion mit p-Aminozimtsäure viel empfindlicher ist als mit o-Aminozimtsäure. Die Reaktion ist auch mit Diaminobenzoesäure positiv, versagt aber mit Triaminobenzoesäure.

Der Einfluß der Nitrogruppe ist auch hier, wie bei der Reaktion mit Bindon, negativ. Meta- und para-Nitraniline geben zwar eine positive Reaktion, aber nur in größeren Konzentrationen; mit ortho-Nitranilin, ebenso wie mit anderen ortho-Nitroaminoverbindungen, ist die Reaktion negativ. Vier untersuchte Toluidine verhalten sich alle negativ, dagegen geben 7-Nitro-2-aminofluoren und 2,2′-Dinitrobenzidin eine positive Reaktion, wenn auch die Empfindlichkeit nicht groß ist.

Die freie Sulfogruppe verhindert die Reaktion. Mit Salzen der Aminosulfosäuren trat die Reaktion hier und da auf, ist aber wenig empfindlich und scheint von der Löslichkeit der Salze in Eisessig abhängig zu

sein. Ist das Salz zu wenig löslich, so ist die Reaktion negativ. Daneben stört eine freie oder alkylierte Sulfamidgruppe die Reaktion nicht.

Basische Farbstoffe mit freien primären Aminogruppen geben keine grüne Färbung mit Methyl-bindon; diese tritt nur nach vorheriger Zerstörung des Chromophors z. B. durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig auf (Fuchsin, β-Aminoanthrachinon). Das Verhalten ist hier also völlig analog dem mit Bindon[1]). Auch Diazoaminobenzol gibt keine positive Reaktion (Unterschied von Bindon), also auch hier ist die Reaktion mit Methyl-bindon gleichartiger und schärfer abgegrenzt als diejenige mit Bindon.

Von den Alkyl-arylaminen geben N-Methyl- und N-Äthylanilin mit Methyl-bindon in Eisessig keine Färbung, dagegen geben weitere N-Mono-alkylaniline eine positive Reaktion, z. B. Propyl-, Butyl-, Benzylanilin u. a. Ebenso positiv und empfindlich ist die Reaktion mit N-Methyl-ortho- und N-Äthyl-ortho-toluidin, mit N-Methyl-α- und N-Methyl-β-Naphthylamin, sie versagt aber mit N-Äthyl-para-Toluidin.

Acetylierte Alkyl-aryl-amine geben mit Methyl-bindon in Eisessig keine Färbung mehr.

Die untersuchten Verbindungen mit zwei aromatisch-aliphatischen sekundären Gruppen geben mit Methyl-bindon in Eisessig keine positive Reaktion, ebensowenig Verbindungen mit der obengenannten Aminogruppe und mit anderen funktionellen Gruppen im Molekül (Methylanthranilsäure, Phenylglycin u. a.).

Dialkylaniline geben auch die grüne Färbung mit Methyl-bindon in Eisessig, die selbst bei großer Verdünnung zu beobachten ist, z. B. mit Dimethylanilin bis 1:333000. Da die Reaktion am besten mit einem Überschuß des Reagenses auftritt, muß man bei konz. Lösungen viel Reagens verwenden, sonst tritt nur eine Braunfärbung der Lösungen auf. Bei verdünnten Lösungen aber tritt die Reaktion rasch und scharf auf. Substituierte Dialkylaniline geben diese Reaktion nicht mehr, sodaß diese schon mit Dialkyltoluidinen, p-N-Dimethylaminodiphenyl, m-Nitrodimethylanilin, p-Dimethylaminobenzaldehyd, m-Dialkylaminophenolen u. a. versagt. Dagegen erhält man bei Dialkyl-α-naphthylaminen eine positive Reaktion (siehe Tabelle).

Diese Reaktion kann man zur Bestimmung der Reinheit einiger Amine heranziehen. So gibt z. B. völlig reines N-Methyl-anilin mit Methyl-bindon in Eisessig nur eine gelbe Färbung (also Färbung des Reagenses selbst); enthält es aber Anilin, so entsteht eine mehr oder weniger grüne oder grünliche Färbung. So gab z. B. „N-Methylanilin reinst" von Fraenkel und Landau mit Methyl-bindon nur eine gelbe Färbung, „Monomethylanilin für wissenschaftliche Zwecke" von E. Merck

[1]) G. Wanag, diese Ztschrft. **122**, 119, 121 (1941).

aber eine schwach grünliche. Und in der Tat ist es gelungen, im letztgenannten Präparat etwas freies Anilin nachzuweisen. Nach Beseitigung dieses Anilins gab auch dieses Methylanilin mit Methyl-bindon keine grüne Färbung mehr.

Verbindungen, die gleichzeitig primäre und tertiäre Aminogruppen enthalten (asym. Dialkylphenylendiamine), geben die positive Reaktion nur dann, wenn diese Gruppen sich nicht in ortho-Stellung befinden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist hier nicht groß.

Schiffsche Basen geben eine positive Reaktion.

Sekundäre Diarylamine geben auch eine grüne Färbung mit Methyl-bindon in Eisessig, wenn das eine Radikal oder auch beide Phenyle Tolyle oder α-Naphthyle sind; falls es aber β-Naphthyle sind, ist die Reaktion negativ. Auch hier also kann man mit Hilfe von Methyl-bindon verwandte Verbindungen (Di-α- und Di-β-naphthylamine, N-Phenyl-α- und N-Phenyl-β-naphthylamin) unterscheiden. Sind im Molekül der Diarylamine noch andere funktionelle Gruppen eingeführt, so ist die Reaktion negativ (Phenylanthranilsäure u. a.), ebenso bei Verbindungen mit zwei sekundären aromatischen Aminogruppen (Diphenylbenzidin).

Mit N-Methyl-diphenylamin ist die Reaktion negativ, dagegen ist sie positiv mit höheren Homologen, und zwar mit N-Äthyl- und N-Benzyl-diphenylamin. Mit Acetyl-diphenylamin, sowie mit Triphenylamin ist die Reaktion negativ.

Aliphatische, alicyclische und heterocyclische primäre, sekundäre und tertiäre Amine geben mit Methyl-bindon in Eisessig nur gelbe, bräunliche oder braune und auch orange bis rote Lösungen (Enolform des Methylbindons), aber niemals grüne Färbungen. In einigen Fällen wurden die erhaltenen grünen oder grünlichen Färbungen durch Spuren beigemengter aromatischer Amine, die zur Darstellung besonders der heterocyclischen Amine häufig als Ausgangsprodukte dienen, hervorgerufen; nach sorgfältiger Reinigung zeigten aber auch diese Amine keine positive Reaktion mehr. Untersucht sind: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, Isohexyl-, n-Heptyl-, n-Heptadecyl-, Allyl-, Benzyl-, α- und β-Phenyläthyl-, β-Phenylisopropyl-, Benzhydryl-, Trityl-, Cyclohexyl-, Bornyl- und Camphylamin; Methylen-, Äthylen-, Propylen- und Trimethylendiamin; Putrescin und Cadaverin; Diäthyl-, Dipropyl-, Diamyl-, Benzylmethyl- und Dibenzylamine; Tripropyl- und Tribenzylamin und 1-Phenyl-3-diäthylamino-propin-1; Benzalmethyl- und Benzaläthylamin; Pyridin, α- und β-Picolin, 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, 4- und 8-Methylchinolin, Acridin; Pyrrol, Indol, Carbazol; Piperidin, α- und β-Pipecolin, Coniin, Codein, Morphin, Papaverin, Tropin, Cocain, Coffein, Piperazin und Pentamethylentetrazol (Cardiazol). Auch Pyrrolidin und Hexa-

methylentetramin geben mit Methyl-bindon keine grüne Färbung (Bindon zeigte bei beiden eine Ausnahme).

Aliphatische Amine mit anderen funktionellen Gruppen geben auch in keinem Fall positive Reaktion. Untersucht sind: Äthanolamin, 1,3-Diaminopropanol, Glucosamin, Glykokoll und seine Äthylester, Alanin, α-Aminobuttersäure, α-Aminoisovaleriansäure, Leucin, Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Sarcosin. Ebenso negativ ist die Reaktion mit Harnstoff, Urethan, Biuret, Thioharnstoff, Guanidin, Aminoguanidin, asym. Diphenyl- und asym-Methylphenylhydrazin.

2-Amino- und 2,6-Diaminopyridin geben mit Methyl-bindon in Eisessig keine grüne Färbung, dagegen erhält man bei Pyridinen mit Aminogruppe in meta-Stellung eine positive Reaktion, da diese Verbindungen den Charakter primärer aromatischer Amine besitzen (2-Chlor-5-aminopyridin oder 2-Oxy-5-aminopyridin).

In Verbindungen, die gleichzeitig primäre aromatische und tertiäre aliphatische Aminogruppen enthalten, kann man die primären aromatischen Aminogruppen mit Methyl-bindon nachweisen. So gibt Novocain, Larocain und Tutocain mit Methyl-bindon in Eisessig eine grüne Färbung, da sie in der aromatischen Aminogruppe nicht substituierte Derivate der p-Aminobenzoesäure sind. Da diese Salze faktisch basische Salze sind, so ist hier die Reaktion positiv auch ohne Zusatz von Natriumacetat. Dagegen gibt Pantocain keine positive Reaktion mit Methyl-bindon (nur eine gelbe Färbung). Anästhesin gibt eine grüne Färbung, die beim Stehen bei größeren Konzentrationen in eine blaue übergeht. So kann man die Reaktion mit Methyl-bindon dazu benutzen, um rasch zwischen einigen dieser vielgebrauchten Localanästhetica zu unterscheiden.

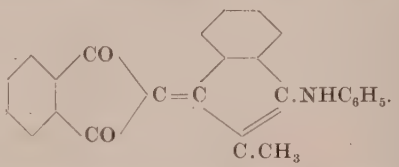
Neben dem Methyl-bindon sind auch einige seiner höheren Homologen[1]) untersucht worden. Im ganzen zeigen diese ein ähnliches Bild wie das Methyl-bindon selbst, die Reaktionen sind aber weniger empfindlich und das Ausbleiben dieser Reaktion ist häufiger. So gibt z. B. Äthyl-bindon mit Anilin in 0,1 n-Lösung (von dieser Verdünnung wurde größtenteils bei allen Versuchen ausgegangen) nur beim Stehen eine grünlichgelbe Färbung, die bei größerer Verdünnung nicht mehr sichtbar ist. Bei den Homologen des Anilins ist die Reaktion etwas empfindlicher. Ähnlich wie Äthyl-bindon verhalten sich auch Propyl-, Isoamyl-, Allyl- und Benzyl-bindon.

Ganz analog dem Methyl-bindon verhält sich auch Bindonyl-essigsäure-äthylester[2]), da dieser auch mit ungefähr denselben Aminen wie Methyl-bindon eine grüne Färbung in Eisessig gibt. Die

[1]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 408 (1935). — [2]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 189 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 24 (1938).

Empfindlichkeit erreicht in einigen Fällen die des Methyl-bindons, häufiger ist aber die Empfindlichkeit geringer. Dasselbe Bild zeigt in abgeschwächter Form auch α-Bindonyl-propionsäure-äthylester, während Bindonyl-phenyl-essigsäure-äthylester mit Aminen keine Färbung mehr gibt. Endlich gibt auch die freie Bindonyl-essigsäure mit vielen Aminen eine grüne Färbung, die beim Stehen häufig in eine blaue übergeht. — Alle diese Verbindungen haben als analytische Reagenzien gegenüber dem Methyl-bindon keinen Vorteil, und daher werden die Ergebnisse mit diesen nicht näher beschrieben. Einige Bedeutung könnten sie vielleicht in einzelnen Fällen zum Unterscheiden zwischen einigen isomeren oder homologen Aminen haben, worüber später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

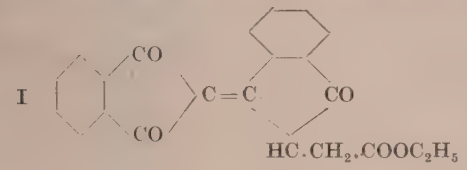
Die chemische Reaktion zwischen Methyl-bindon und Aminen kann man sich so vorstellen, daß hier eine analoge Kondensation wie zwischen Bindon und Aminen stattfindet[1]), wobei z. B. mit Anilin folgende Verbindung entsteht:

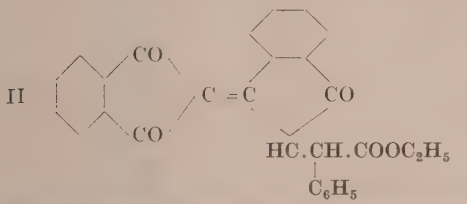


Fügt man zu der entstandenen grünen Lösung Wasser zu, so scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, der in Eisessig wieder mit grüner Farbe löslich ist. Auch in Äther, Alkohol und Benzol löst sich die Verbindung mit grüner Farbe. Aber nur in Äther ist die Farbe länger haltbar, in den anderen Lösungsmitteln geht sie nach einiger Zeit in Gelbbraun über. Versetzt man die Lösung in Alkohol mit Wasser, so erweist sich der ausgeschiedene Niederschlag nach seinen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt als fast reines Methyl-bindon. Das grüne Kondensationsprodukt löst sich auch in Kaliumcarbonatlösungen, aus denen sich wieder fast reines Methyl-bindon ausscheidet. Aus diesen Tatsachen kann man schließen, daß in Wirklichkeit keine echte Verbindung zwischen Methyl-bindon und Anilin entstanden ist, sondern daß es sich hier wahrscheinlich um eine Molekülverbindung zwischen Methyl-bindon und dem Amin handelt. Mit dieser Annahme ist auch die positive Reaktion des Methyl-bindons mit einigen solchen Aminen verständlich, die kein aktives Wasserstoffatom enthalten, z. B. mit Äthyl-diphenylamin, und darum analog dem Anilin überhaupt nicht kondensieren können. Hier sei daran erinnert, daß auch einige dialkylierte aromatische Amine mit Spuren von Bindon eine viel unbeständigere grüne Färbung geben[2]), die auch scheinbar durch

[1]) Vgl. I. Mitteilung: diese Ztschrft. **113**, 21 (1938). — [2]) G. Wanag, diese Ztschrft. **113**, 21, 28 (1938).

Bildung einer Molekülverbindung zu erklären ist. Der wahre Komplexbildner ist das ungesättigte aromatische Radikal des Amins. Somit ist es verständlich, warum aliphatische Amine keine positive Reaktion mit Methyl-bindon geben, und daß der Bindonyl-essigsäure-äthylester (I)





wohl eine positive Reaktion gibt, nicht aber Bindonyl-phenyl-essigsäure-äthylester (II), da er selbst schon eine Phenylgruppe enthält.

Das Reagens.

Methyl-bindon stellt man am besten durch Methylierung des Bindons mit Methyljodid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in gewöhnlichem Alkohol dar[1]). Man muß für eine völlige Methylierung sorgen, da das in dem Reagens zurückbleibende Bindon das klare Bild der Reaktion verdunkeln kann. Auch die Reinigung des Methyl-bindons durch Auflösen in Kaliumcarbonatlösung[1]) ist vielfach erwünscht, um ein völlig reines Reagens zu erhalten.

Ausführung des Nachweises.

Die zu prüfende Substanz löst oder suspendiert man in Eisessig, fügt festes Methyl-bindon im Überschuß zu, kocht etwas und stellt das Reaktionsgemisch zur Seite. Enthält die Substanz eine Aminoverbindung, die mit Methyl-bindon positiv reagiert, so tritt während des Erkaltens oder nach einigem Stehen die grüne Färbung auf. Ist das Vorhandensein eines Salzes des Amins nicht ausgeschlossen, so gibt man noch vor dem Aufkochen etwas Natrium- oder Zinkacetat hinzu (nicht im Überschuß). Säuert man die grüne Lösung durch einen Tropfen konz. Salzsäure an, so verschwindet die grüne Färbung sofort; fügt man etwas Wasser hinzu, so kehrt die Färbung bisweilen wieder zurück. Auch beim Schütteln oder Erwärmen der grünen Lösung mit überschüssigem festem wasserfreien Natriumacetat verschwindet die grüne Färbung rasch, besonders bei primären Aminen; bei Dialkylanilinen erwies sie sich gegen Natriumacetat als viel beständiger.

[1]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 408, 409 (1935).

Aminoverbindung*)	Herkunft†) (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die grüne Farbe zu bemerken ist
Anilin	M	pro anal.	$^n/_{1000}$
o-Toluidin	M	f. wiss. Zw.	$^n/_{1000}$
m- „	M	—	$^n/_{1000}$
p- „	M	f. wiss. Zw.	$^n/_{1000}$
o-Äthylanilin	Fr-L	—	$^n/_{1000}$
p- „	Fr-L	—	$^n/_{1000}$
1, 3, 4-Xylidin	M	—	$^n/_{1000}$
1, 4, 3- „	R-H	chem. rein	$^n/_{200}$
1, 3, 2- „	Fr-L	—	$^n/_{2000}$
1, 3, 5- „	Fr-L	—	$^n/_{400}$
Mesidin	Schu	—	$^n/_{400}$
Pseudocumidin	Schu	—	$^n/_{2000}$
o-Aminodiphenyl	Fr-L	rein	$^n/_{1000}$
m- „	Fr-L	rein	$^n/_{1000}$
p- „	Fr-L	rein	$^n/_{600}$
p-Aminotetraphenylmethan	E. D.	—	+§)
α-Naphthylamin	M	rein	$^n/_{1000}$
β- „	M	rein	$^n/_{600}$
Tetrahydro-α-naphthylamin (ar)	Fr-L	—	$^n/_{1000}$
2-Aminofluoren	E. D.	—	+
2-Amino-9-benzalfluoren	E. D.	—	+
o-Phenylendiamin	M	—	—
m- „	K	—	$^n/_{100}$
p- „	M	—	$^n/_{100}$
Acet-o-phenylendiamin	D. R.	—	+
o-Nitroacetanilid			
Acet-p-phenylendiamin	R-H	—	$^n/_{100}$
o-Toluylendiamin (1. 3. 4) (CH_3:NH_2:NH_2 = 1. 3. 4)	M	rein	–
m-Toluylendiamin (1. 2. 4)	M	—	+
p- „ (1. 2. 5)	Fr-L	—	+
sym.- „ (HCl) (1. 3. 5)	Fr-L	—	—
4, 4′-Diaminodiphenyl (Benzidin)	Sche-K	pro anal.	$^n/_{100}$
2, 4′- „ (Diphenylin)	Fr-L	–	$^n/_{100}$
2, 2′- „	Fr-L	—	$^n/_{100}$
o-Tolidin	M	rein	$^n/_{100}$
p, p′-Diaminodiphenylmethan	Schu	—	$^n/_{100}$

*) In einigen Fällen ist statt der freien Base das entsprechende Salz verwendet worden. Bei der Ausführung der Reaktion wird dann eine äquivalente Menge (kein Überschuß!) Natriumacetat zugesetzt. Die entsprechende Säure ist beim Namen der Base in Klammern angeführt.

†) M = Merck, K = Kahlbaum, Sche = Schering, Fr-L = Fraenkel und Landau, Schu = Schuchardt, R-H = Riedel-de Haën, B = Bayer, H-R = Hoffmann-La Roche, E. D. = Eigene Darstellung, D. R. = Dargestellt durch Reduktion der darunter angegebenen Verbindung [Vgl. diese Ztschrft. **119**, 416, Fußnote 1 (1940).]

§) In einigen Fällen, in denen die entsprechenden Verbindungen in Eisessig sehr wenig löslich waren oder in ungenügenden Mengen zu unserer Verfügung standen oder nicht ganz rein waren, ist die Reaktion nur qualitativ geprüft worden; hier bedeutet „+“ eine positive und „—“ eine negative Reaktion.

Aminoverbindung	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die grüne Farbe zu bemerken ist
1, 2-Naphthylendiamin	Schu	reinst	—
1, 4- „ (H_2SO_4)	Fr-L	gereinigt	+
1, 5- „	Fr-L	—	$^n/_{100}$
1, 8- „	Fr-L	reinst	—
2, 7- „	Fr-L	—	+
2, 3-Diaminofluoren	E. D.	—	—
2, 5- „	E. D.	—	+
2, 7- „	E. D.	—	+
Naphthidin	E. D.	—	$^n/_{50}$
, 2, 4-Triaminobenzol	D. R.	—	
Dinitroanilin			
1, 3, 5-Triaminobenzol (HCl)	Fr-L	—	—
2, 4, 6-Triaminotoluol (HCl)	Fr-L	—	—
Leukofuchsin	Fr-L	reinst	+
1, 2, 3, 5-Tetraaminobenzol	D. R.	—	—
Pikramid			
Tetraaminoditolylmethan	E. D.	—	+
o-Chloranilin	Sche-K	reinst	$^n/_{50}$
m- „	Sche-K	reinst	$^n/_{100}$
p- „	Sche-K	„Kahlbaum“	$^n/_{1000}$
p-Bromanilin	E. D.	—	+
o-Jodanilin	Sche-K	—	$^n/_{100}$
m- „	Sche-K	—	$^n/_{1000}$
p- „	Sche-K	—	$^n/_{1000}$
Tribromanilin	Sche-K	—	—
Bromphenylendiamin	D. R.	—	+
(Br. NH_2. NH_2 = 1. 2. 4) Bromdinitrobenzol			
o-Nitranilin	Sche	reinst	—
m- „	Sche	rein	+
p- „	Sche	reinst	+
Nitrotoluidin (CH_3. NH_2. NO_2 = 1. 2. 3)	Sche-K	—	—
„ („ „ „ = 1. 2. 4)	E. D.	—	—
„ („ „ „ = 1. 2. 5)	Sche-K	—	—
„ („ „ „ = 1. 4. 3)	Sche-K	—	—
2, 2′-Dinitrobenzidin	E. D.	—	+
1-Nitro-2-aminofluoren	E. D.	—	—
7- „ -2- „	E. D.	—	+
o-Aminophenol	M	—	+
m- „	M	—	$^n/_{500}$
p- „	M	—	$^n/_{100}$
1-Amino-2-naphthol	E. D.	-	$^n/_{100}$
2- „ -2- „	D. R.	—	+
β-Nitroso-α-naphthol			
2-Aminofluorenol-(9)	E. D.	—	+
Diaminophenol (HCl) (OH. NH_2. NH_2 = 1. 2. 4)	M	—	+
Triaminophenol	D. R.	—	—
Pikrinsäure			

Aminoverbindung	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die grüne Farbe zu bemerken ist
o-Anisidin	Sche-K	—	$^{n}/_{1000}$
m- „	Schu	reinst	+
p- „	Sche-K	—	$^{n}/_{1000}$
o-Phenetidin	Sche-K	gereinigt	$^{n}/_{100}$
m- „	Schu	—	+
p- „	Sche-K	gereinigt	$^{n}/_{100}$
o-Dianisidin	Schu	reinst	$^{n}/_{100}$
m-Aminoacetophenon	Fr-L	—	$^{n}/_{100}$
p- „	M	—	$^{n}/_{100}$ (beim Stehen blau)
β-Aminoanthrachinon	Schu	reinst	—
o-Aminobenzoesäure	Sche-K	pro anal.	$^{n}/_{10}$
m- „	Sche-K	—	$^{n}/_{1000}$
p- „	Sche-K	—	$^{n}/_{100}$
2-Amino-5-jod-benzoesäure	E. D.	—	—
p-Nitro-o-aminobenzoesäure	Sche-K	gereinigt	—
p-Aminosalicylsäure	R-H	—	+
o-Aminozimtsäure	E. D.	—	+
p- „	E. D.	—	+
Diaminobenzoesäure	D. R.	—	+
Dinitrobenzoesäure			
Triaminobenzoesäure	D. R.	—	—
Trinitrobenzoesäure			
p-Aminobenzoesäureäthylester (Anästhesin)	—	—	$^{n}/_{100}$
Sulfanilsäure	M	—	—
Sulfanilsaures Natrium	M	—	+
Sulfanilsäureamid	Sche-K	—	$^{n}/_{100}$
Sulfanilsäuredimethylamid	E. D.	—	+
Uliron	B	—	+
Methanilsäure (+ Natriumacetat)	Schu	—	+
Naphthionsäure (+ Natriumacetat)	K	-	-
Arsanilsäure	E. D.	—	—
Arsanilsaures Natrium (Atoxyl)	—	—	+
N-Methylanilin	Fr-L	reinst	—
N-Äthylanilin	M	reinst	—
N-n-Propylanilin	Fr-L	gereinigt*)	$^{n}/_{15000}$
N-n-Butylanilin	Fr-L	gereinigt*)	$^{n}/_{400}$
N-Isobutylanilin	Fr-L	gereinigt*)	$^{n}/_{2000}$
N-Benzylanilin	M	—	+
N-Methyl-o-toluidin	R-H	—	$^{n}/_{20000}$
N-Äthyl-o-toluidin	R-H	—	$^{n}/_{30000}$

*) Da das von der genannten Firma bezogene Präparat noch primäres Amin enthielt, so wurde es nach einer unlängst beschriebenen Methode [vgl. G. Wanag, Latvijas Universitates Raksti, Acta Universitatis Latviensis. chem. Ser. 4, 405 (1939)] durch Kochen des Amins mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig gereinigt, wobei das primäre Amin vollständig als entsprechendes Phthalimid abgetrennt wird; dann wird aus der Lösung das sekundäre Amin durch Natriumhydroxyd ausgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Aminoverbindung	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die grüne Farbe zu bemerken ist
N-Äthyl-p-toluidin	R-H	—	—
N-Methyl-α-naphthylamin	Fr-L	gereinigt*)	$^n/_{8000}$
N- „ -β- „	Fr-L	gereinigt*)	$^n/_{400}$
Methylendianilin	Fr-L	—	—
Methylen-di-p-toluidin	E. D.	—	—
1, 2-Bis-phenylaminoäthan	Fr-L	reinst	—
1, 2-Bis-o-tolylaminoäthan	E. D.	—	—
1, 2-Bis-p- „	E. D.	—	—
Tetra-(anilinomethyl)-methan	E. D.	—	—
m-N-Äthylaminophenol	Schu	reinst	—
N-Methylanthranilsäure	E. D.	—	—
Phenylglycin	E. D.	—	—
Phenylglycin-o-carbonsäure	E. D.	—	—
p-Nitro-phenylglycin	Schu	—	—
N-Dimethylanilin	M	f. wiss. Zw.	$^n/_{40000}$
N-Diäthylanilin	M	rein	$^n/_{10000}$
N-Methyläthylanilin	E. D.	—	+
N-Methylpropylanilin	E. D.	—	+
N-Äthylpropylanilin	E. D.	—	+
N-Äthylisopropylanilin	E. D.	—	+
N-Methylallylanilin	E. D.	—	+
N-Methylbenzylanilin	M	—	$^n/_{30000}$
N-Äthylbenzylanilin	M	—	+
N-Dipropylanilin	Fr-L	—	+
N-Dibutylanilin	Fr-L	—	+
N-Dibenzylanilin	Fr-L	—	+
o-N-Dimethyltoluidin	Sche-K	—	—
p-N- „	Fr-L	reinst	—
p-N-Diäthyltoluidin	Fr-L	reinst	—
p-N-Dimethylaminodiphenyl	Fr-L	—	—
Tetramethylbenzidin	E. D.	—	—
N-Dimethyl-α-naphthylamin	Fr-L	—	—
N-Diäthyl-α- „	Fr-L	—	+
Benzalanilin	E. D.	—	$^n/_{10}$
Benzal-p-toluidin	E. D.	—	$^n/_{100}$
Dibenzalbenzidin	Sche-K	—	$^n/_{100}$
m-Dimethylaminophenol	Schu	—	—
m-Diäthylaminophenol	Schu	reinst	—
m-Nitrodimethylanilin	E. D.	—	—
p-Nitrosodimethylanilin	E. D.	—	—
p-Dimethylaminobenzaldehyd	M	—	—
Dimethyl-p-phenylendiamin (asym.)	E. D.	—	—
„ -o- „ „	Fr-L	reinst	—
Diäthyl-m-phenylendiamin (asym.)	Fr-L	—	—
„ -p- „ „	D. R.	—	+
p-Nitrosodiäthylanilin			

*) Da das von der genannten Firma bezogene Präparat noch primäres Amin enthielt, so wurde es nach einer unlängst beschriebenen Methode [vgl. G. Wanag, Latvijas Universitates Raksti, Acta Universitatis Latviensis. chem. Ser. 4, 405 (1939)] durch Kochen des Amins mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig gereinigt, wobei das primäre Amin vollständig als entsprechendes Phthalimid abgetrennt wird; dann wird aus der Lösung das sekundäre Amin durch Natriumhydroxyd ausgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Aminoverbindung	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die grüne Farbe zu bemerken ist
Diphenylamin	M	reinst	$^n/_{6000}$
Phenyl-o-toluidin	E. D.	—	$^n/_{1000}$
„ -p- „	E. D.	—	$^n/_{20000}$
N-Phenyl-α-naphthylamin	Fr-L	rein	$^n/_{4000}$
N- „ -β- „	E. D.	—	—
Di-α-naphthylamin	Fr-L	—	$^n/_{4000}$
Di-β- „	Schu	—	—
Di-p-tolylamin	Fr-L	—	+
N, N′-Diphenylbenzidin	Schu	—	—
Phenyl-anthranilsäure	Sche-K	—	—
4-Nitro-2-amino-diphenylamin	E. D.	—	—
2, 4-Diaminodiphenylamin	D. R.	—	—
4-Nitro-2-amino-diphenylamin			
N-Methyl-diphenylamin	E. D.	—	—
N-Äthyl-diphenylamin	E. D.	—	$^n/_{40000}$
N-Benzyl-diphenylamin	E. D.	—	$^n/_{10000}$
N-Acetyl-diphenylamin	E. D.		—
Triphenylamin	E. D.	—	—
p-Aminoazobenzol	E. D.	—	—
Diazoaminobenzol	E. D.	—	—
p-Dimethylaminoazobenzol	M	reinst	—
Novocain (HCl)	B	—	+
Larocain (HCl)	H-R	—	+
Tutocain (HCl)	B	—	+
Pantocain (HCl)	B	—	—
2-Aminopyridin	Sche-K	—	—
2, 6-Diaminopyridin	Sche-K	—	—
Indol	M	—	—
2-Chlor-5-aminopyridin	D. R.	—	+
2-Chlor-5-nitropyridin			
2-Oxy-5-aminopyridin	D. R.	—	+
5-Nitro-2-oxypyridin			

An der Darstellung einiger Präparate wie auch an der Aufklärung der chemischen Seite der Reaktion zwischen Methyl-bindon und Anilin hat sich Herr Mag. pharm. A. Veinbergs erfolgreich beteiligt. Ihm sei bestens gedankt.

Zusammenfassung.

Viele aromatischen Amine, die ein oder zwei aromatische, direkt an Stickstoff gebundene Radikale enthalten, geben mit Methyl-bindon in Eisessig eine grüne Färbung. Positiv reagieren: Alle aromatischen primären Monoamine, aromatische primäre Diamine, in denen die beiden Aminogruppen sich nicht in ortho-Stellung befinden, Tri- und Tetramine nur dann, wenn in einem Benzolring nicht mehr als zwei Aminogruppen sind. Eingeführtes Halogen, Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen stören die Reaktion nicht, Nitrogruppen setzen die Empfindlichkeit

herab oder verhindern die Reaktion völlig. Sulfogruppen stören, mit Salzen der Aminosulfosäuren ist die Reaktion in einigen Fällen positiv, doch immer wenig empfindlich. Eine grüne Färbung mit Methyl-bindon geben weiter: Alkylaniline (mit Ausnahme des Methyl- und Äthylanilins), Alkyl-naphthyl-amine und ortho-Alkyltoluidine, Dialkylaniline (nicht aber Dialkyltoluidine), Dimethylnaphthylamine, sekundäre, rein aromatische Amine mit Phenyl-, Tolyl- und α-Naphthylradikalen, Äthyl- und Benzyl-diphenylamin.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Elisabeth Egenolf. R. Klockmann. A. Eichler.

Ein Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Selen in Bleilegierungen hat B. S. Evans[1]) angegeben, und zwar handelt es sich um die Bestimmung der kleinen Selenmengen, die in Blei-Antimon-Legierungen vorkommen. Zunächst wurde die maßanalytische Methode von W. C. Coleman und C. R. Mc Crosky[2]) geprüft, die auf der Löslichkeit von Selen in Kaliumcyanidlösung beruht. Aber es zeigte sich, daß das Selen, das vorher durch Reduktionsmittel als Metall ausgefällt worden war, sich nicht völlig in Lösung bringen ließ. Dann versuchte der Verfasser die Reaktion von H. Reinsch[3]) auf Selen anzuwenden. Dabei stellte er fest, daß das Selen sich zwar aus salpetersaurer Lösung auf Kupfer niederschlägt, daß es aber die Neigung zeigt, sich im Verlauf der Reaktion wieder in der Salpetersäure (die das zweckmäßigste Lösungsmittel für größere Bleiproben ist) zu lösen. Durch Zusatz von Harnstoff kann aber die Wiederauflösung vollständig verhindert werden, und auch in der salpetersauren Lösung anwesendes Blei und Antimon stören die restlose Abscheidung des Selens nicht. Der grauschwarze Metallüberzug besteht aus einem Kupferselenid und löst sich gut in Kaliumcyanidlösung. Das Selen wurde mit Hilfe der Methode von Coleman und Mc Crosky bestimmt, da unter geeigneten Bedingungen die Titration befriedigend gelang, ohne daß man das Kupfer vorher abzutrennen brauchte.

Arbeitsvorschrift: Die etwa 10% Salpetersäure enthaltende Lösung behandelt man mit ungefähr 2 *g* Harnstoff und bringt ein Kupferplättchen hinein, das man vorher durch Erwärmen in verdünnter Salpetersäure gereinigt hat. Man erhitzt zum Sieden und läßt dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad stehen. Darauf kocht man noch 10 Min. und läßt abkühlen. Man filtriert die Flüssigkeit durch ein kleines Papierfilter in einen 600 *ccm*-Erlenmeyerkolben, läßt aber das Kupferplättchen im Becherglas,

[1]) Analyst **64**, 87 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 431 (1937); Analyst **62**, 827 (1937); vgl. diese Ztschrft. **123**, 307 (1942). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **65**, 146 (1924/25).

und zwar mit Wasser bedeckt, um übermäßige Oxydation zu verhindern. Dann gibt man einige Tropfen gesättigte Kaliumcyanidlösung zu dem Wasser, wodurch alles niedergeschlagene Selen restlos in Lösung geht. Die Lösung gießt man nun in kleinen Anteilen durch das Filter und wäscht 5mal mit wenig kaltem Wasser nach. Man hält das Volumen möglichst klein, damit man nachher möglichst wenig Salzsäure zuzufügen braucht. Nun gibt man etwa 2 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum zum Filtrat und mißt dann grob das Volumen. Anschließend setzt man 10 *ccm* Salzsäure zu und leitet 15 Min. lang einen kräftigen Luftstrom hindurch. Die Lösung ist nun goldbraun gefärbt, bei größeren Mengen Selen mehr rot oder orange. Dann wird die restliche Menge Salzsäure zugegeben, und zwar so viel, daß $^3/_5$ des Gesamtvolumens aus konz. Salzsäure bestehen. Nunmehr titriert man die Lösung mit $^1/_{60}$ m-Kaliumjodatlösung. Dabei wird das Selen oxydiert und Jod in Freiheit gesetzt: die Farbe ändert sich daher zunächst nicht wesentlich. Gegen Ende der Titration geht das Jod in Jodmonochlorid über und die Lösung hellt sich rasch auf. Tetrachlorkohlenstoff (4 *ccm*) soll möglichst spät zugegeben werden, weil er die Oxydation der letzten Reste Selen hindern könnte. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn der Tetrachlorkohlenstoff eben farblos wird. 1 *ccm* $^1/_{60}$ m-Kaliumjodatlösung entspricht 0,001317 *g* Selen.

Der Verfasser hat mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens verschiedene Selen enthaltende Bleilegierungen analysiert und brauchbare Ergebnisse erhalten. Elisabeth Egenolf.

Selen und Tellur. Von der Bestimmung des Selens und Tellurs in sulfidischen Erzen handeln zwei Arbeiten von S. T. Wolkow[1]) und von W. K. Semel[2]). Beide Autoren machen von dem Salpetersäureaufschluß nach K. Brückner[3]) Gebrauch, bei dessen Anwendung u. a. Gold als Störelement im ungelösten Rückstand zurückbleibt. Die Trennung des Selens vom Tellur gelingt nach Wolkow in einer 40—50%igen Salzsäure enthaltenden Lösung durch kurzes Kochen mit Hydrazinsulfat, wobei praktisch nur Selen ausfällt. Tellur kann aus 20—25%iger Salzsäure enthaltender Lösung durch ZinnII-chlorid abgeschieden werden. Es wird hieraus folgende *Arbeitsvorschrift* abgeleitet: Das Erz wird in üblicher Weise mit Salpetersäure aufgeschlossen. Nach Verdünnen und Filtrieren wird mit Schwefelsäure eingedampft und mit konz. Salzsäure versetzt; bei Siedetemperatur werden mit ZinnII-chlorid (bei 2—4stündigem Stehen auf dem Wasserbad) Selen und Tellur gefällt. Die Menge $SnCl_2$, die in kleinen Anteilen in Form fester Krystalle hinzugefügt wird, ist so zu bemessen, daß EisenIII vollständig reduziert wird, alsdann ist ein weiterer Überschuß von 1—2 *g* zuzugeben (Kontrolle mittels der Kakothelinprobe). Der Niederschlag wird abfiltriert, mit salzsäurehaltigem Wasser

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1429 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1051 (1937) und Americ. Chem. Abstr. **31**, 6130 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1433 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1052 (1937) und Americ. Chem. Abstr. **31**, 6130 (1937). — [3]) Diese Ztschrft. **94**, 305 (1933).

ausgewaschen, mit dem Filter zusammen in einen Kolben gebracht und mit Salzsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, bis zur völligen Lösung digeriert. Die Lösung wird auf die obengenannte HCl-Konzentration gebracht und bei Siedetemperatur mit Hydrazinsulfat gefällt (Selen). Das Filtrat wird nach entsprechendem Verdünnen mit Zinn II-chlorid gefällt (Tellur). Die Bestimmung beider Elemente kann colorimetrisch mit Hilfe von Vergleichsstufen erfolgen, die man sich durch Reduzieren bekannter Selen- und Tellurlösungen unter Anwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid (1 *ccm* 5%ige Lösung je 25 *ccm* Volumen) herstellt.

Die Arbeitsweise Semels unterscheidet sich von dem vorstehenden Verfahren im wesentlichen nur in der Trennung des Selens und Tellurs, die Semel mit Hydroxylaminhydrochlorid nach dem Verfahren von V. Lenher und C. H. Kao[1]) auszuführen empfiehlt. Diese Trennungsmethode soll auch bei kleinen Mengen gute Ergebnisse liefern.

Die Selenbestimmungsmethode nach J. F. Norris und H. Fay[2]) erfährt durch W. C. Coleman und C. R. Mc Crosky[3]) eine erneute Nachprüfung. Das genannte Verfahren besteht bekanntlich darin, daß man die zu bestimmende selenige Säure in salzsaurer Lösung und unter Eiskühlung auf überschüssige Thiosulfatlösung einwirken läßt

$$(SeO_2 + 4\,S_2O_3'' + 4\,H^{\cdot} = S_4SeO_6'' + S_4O_6'' + 2\,H_2O)$$

und alsdann deren Überschuß mit Jodlösung zurückmißt. Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse ist es nach J. T. Norton jun.[4]) erforderlich, den Thiosulfatüberschuß klein, und zwar auf höchstens 20 *ccm* 0,1 n-Lösung 400 *ccm* Titrationsvolumen, zu halten, wobei die Salzsäuremenge (D 1,12) zu 10 *ccm* bemessen werden darf. Die Befunde von Coleman und Mc Crosky lassen gleichfalls die Notwendigkeit kleiner Thiosulfatüberschüsse erkennen. Versuche mit wechselnden Thiosulfatmengen (Zehntel- bis 15 *ccm*) führen zu folgenden Ergebnissen: 1. Beträgt der Thiosulfatüberschuß weniger als 5 *ccm* 0,1 n-Lösung, so erhält man bei einer Säuremenge von 5 *ccm* 6 n-Salzsäure und einem Titriervolumen von 150 *ccm* vorzügliche Werte, deren Fehlergrenze innerhalb 1—2 Promille liegt. Mit gleicher Genauigkeit können die Bestimmungen auch bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, so daß sich Eiskühlung, wie bei Norris und Fay und bei Norton jun. vorgeschrieben, erübrigt; 2. Überschüsse von mehr als 5 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 150 *ccm* Volumen sollen nicht angewendet werden, da sich mit ihnen sowohl bei 20° als auch bei 0° unbefriedigende Werte ergeben können. — Zur Erkennung des richtigen Thiosulfatüberschusses wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man fügt zu der bereits mit Stärke versetzten Selenlösung tropfenweise 2,5%ige Kaliumjodidlösung, die durch Umsetzung im Sinne der Gleichung $SeO_2 + 4\,HJ \rightarrow Se + 2\,H_2O + 2\,J_2$ eine örtliche, beim Schütteln ver-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2454 (1925); vgl. diese Ztschrft **96**, 456 (1934). [2]) Americ. Chem. Journ. **18**, 703 (1896); **23**, 119 (1900); vgl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911). [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 431 (1937). [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **20**, 221 (1899); vgl. diese Ztschrft. **50**, 511 (1911).

blassende Blaufärbung erzeugt. Man setzt nun die Thiosulfatlösung in Anteilen von 5 *ccm* zu, bis die jedesmal wiederholte Tropfprobe mit Kaliumjodid keine erneute Bläuung mehr liefert. Die Gleichheit der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung mit HJ wie mit Thiosulfat erlaubt diese Art der Indikation ohne weitere Korrektur. Bei Anwendung von 0,01—0,001 n-Thiosulfatlösungen soll statt der 2,5%igen eine 25%ige Kaliumjodidlösung als Indikator Verwendung finden. An Stelle der Salzsäure kann bei der vorstehenden Methode auch Schwefel-, Perchlor- oder Bromwasserstoffsäure treten. Dagegen werden mit Phosphorsäure, Salpetersäure sowie mit schwachen Säuren (Essigsäure) keine brauchbaren Ergebnisse erhalten. R. Klockmann.

Sulfat. Einige wirkliche und vermeintliche Fehlerquellen der mikromaßanalytischen Sulfatbestimmung mittels Chromats[1]) werden von G. G. Manov und P. L. Kirk[2]) behandelt. 1. *Die Reihenfolge der Reagenszusätze* bei der Einstellung der Thiosulfatlösung (‚Dichromat. Jodid. Säure' in dieser sowie in 4fach variierter Reihenfolge) spielt bei rascher Ausführung der Bestimmung keine wesentliche Rolle, gleichgültig, ob die Titration in Stickstoffatmosphäre oder an der Luft vorgenommen wird. (Lediglich in Sauerstoffatmosphäre tritt eine geringe Erhöhung der freigemachten Jodmenge ein.) Dagegen ist bei längerer Wartezeit unter Sauerstoffatmosphäre oder an der Luft unter Umständen ein merklicher Mehrverbrauch an Thiosulfat zu verzeichnen, der sich nach Belegwerten der Autoren[3]) nach 10 Min. auf etwa 2%, nach 30 Min. auf etwa 4% belief. 2. *Die Fällung des Bariumsulfats* aus Bariumchromatlösung erweist sich als unabhängig von der Dauer des Stehenlassens auf dem Wasserbad. Versuche mit 5, 15 und 60 Min. Digestionszeit ergaben auf 0,3% übereinstimmende Resultate. 3. *Die Fällung des Bariumchromats* aus schwach ammoniakalischer Lösung ist gleichfalls von der Digestionsdauer unabhängig. Voraussetzung ist carbonatfreies Ammoniak, das notfalls durch Destillieren eines gewöhnlichen Präparates über Bariumchlorid herzustellen ist. 4. Chromat-Ion wird am Bariumchromatniederschlag in schwach alkalischer Lösung nicht adsorbiert, dagegen wird 5. eine Mitfällung des Chromat-Ions mit Bariumsulfat noch bei $4 \cdot 10^{-4}$ n-Konzentration festgestellt[4]). Die Mitfällung tritt im Gegensatz zur Abscheidung von Bariumchromat allein noch in annähernd n-sauren Lösungen auf. An bereits gefälltem Bariumsulfat findet keine Adsorption statt. 6. In saurer Lösung wird Dichromat von Chlorid-Ion reduziert. Infolgedessen empfiehlt es sich, Perchlorsäure statt Salzsäure

[1]) Hierzu vgl. G. Bruhns, diese Ztschrft. **45**, 573 (1906); Margaret D. Foster, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 195 (1936); vgl. diese Ztschrft. **110**, 223 (1937); D. T. Gibson und T. H. Caulfield, Analyst **60**, 522 (1935); vgl. diese Ztschrft. **108**, 127 (1937); I. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 686 (1921); vgl. diese Ztschrft. **85**, 372 (1931); S. Morgulis und Martha Hemphill, Journ. of Biol. Chem. **96**, 573 (1932); vgl. diese Ztschrft. **102**, 457 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 198 (1937). — [3]) Reihenfolge der Zusätze: Säure, Jodid, Dichromat. — [4]) Vgl. hierzu auch I. M. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 686 (1921); vgl. diese Ztschrft. **85**, 372 (1931).

anzuwenden. Andernfalls ist mit merklichen Fehlern zu rechnen, die sich mit steigender Salzsäurekonzentration trotz des hemmenden Einflusses des p_H-Wertes auf die Mitfällung (vgl. Punkt 5) wegen der zunehmenden reduzierenden Wirkung im ganzen doch steigern. Belegwerte hierzu: 0.1 bzw. 0.8 bzw. 1.4 n-salzsaure Lösungen bedingen 6 bzw. 7 bzw. 10.5% Fehler. — Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hauptsächlichen Fehlerquellen im „Sauerstoffehler" bei der jodometrischen Bestimmung des Dichromats und in der Mitfällung des Chromat-Ions durch Bariumsulfat bestehen. Als bestgeeignet wird die von D. T. Gibson und T. H. Caulfield[1]) beschriebene Arbeitsweise bezeichnet, mittels deren sich bei geringen Abänderungen, wie sie sich u. a. aus den obenstehenden Befunden ergeben, die meisten systematischen Fehler vermeiden lassen dürften. Als völlig befriedigend kann die mikromaßanalytische Chromatmethode nach Ansicht der Verfasser zur Zeit trotzdem noch nicht bezeichnet werden.

W. N. Skworzow[2]) bestimmt Sulfat-Ion in der folgenden einfachen Weise: Die möglichst konzentrierte, mit Salzsäure versetzte Probe wird bei Siedetemperatur mit 0.5 n-Bariumchloridlösung titriert. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln eines Tropfens der Probe mit einer Lösung von Ammoniumdichromat – Natriumacetat, zweckmäßig auf einem Uhrglas, erkannt. Nach dem gleichen Prinzip wird Barium nach Zugabe überschüssiger eingestellter Schwefelsäure durch Zurücktitrieren des Überschusses derselben bestimmt. Nähere Angaben, besonders über die erreichte Genauigkeit, fehlen in dem zur Berichterstattung vorliegenden kurzen Referat. R. Klockmann.

Mikrochemische Arbeitsmethoden in der Eisen- und Stahlanalyse. Die stets zunehmenden Anforderungen, die an den Analytiker besonders auch in Stahlwerks- und Eisenhüttenlaboratorien gestellt werden, machen die Aufnahme verfeinerter und schneller arbeitender Untersuchungsverfahren erforderlich. In einem reich bebilderten Aufsatz macht P. Klinger[3]) mit den hierfür geltenden Gesichtspunkten und einem Großteil der in den chemischen Laboratorien der Friedr. Krupp A.-G., Essen, zu deren Erfüllung eingeführten Apparate und Geräte bekannt. Die dabei zugrunde gelegte Mikroanalyse dient nicht nur dazu, in kürzester Zeit und mit kleinsten Mengen überhaupt auszukommen, sondern sie bietet die einzige Möglichkeit zur Beantwortung besonderer Fragen, etwa der Untersuchung der einzelnen Schichten bei Zunderbildungen, oder der Untersuchung von Sandstellen und Schlackeneinschlüssen im Stahl, von Seigerungserscheinungen z. B. in Schweißnähten u. a. m. Die Beantwortung der Frage nach der Menge metalloidischer Komponenten, etwa an Nitriden, und die Aufklärung über deren Modifikationen usw. kann chemisch gelöst werden, worüber von P. Klinger und W. Koch[4]) ebenfalls in einer

[1]) Analyst **60**, 522 (1935); vgl. diese Ztschrft. **108**, 127 (1937). – [2]) Trans. Butlerow's Inst. chem. Technol. Kazan (russ.) **1**, 156 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2949 (1936). – [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **12**, 65 (1938 39). – [4]) Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1938, S. 49; Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 569 (1937 38); vgl. diese Ztschrft. **122**, 137 (1941).

Mitteilung aus den chemischen Laboratorien der Friedr. Krupp A.-G. in Essen berichtet wurde. Als besonders geeignetes Instrument für die Mikroanalyse empfiehlt der Verfasser das Photometer (Polarisationsphotometer „Polaphot" oder Pulfrichphotometer der Firma C. Zeiss, „Leifo" der Firma Leitz). Die Färbungen sind aber oft vom p_H-Wert der Lösungen abhängig, weshalb schon hierfür empfindliche p_H-Meßinstrumente erforderlich sind (Triodometer mit Glaselektrode). Die Angaben über die Aufstellung der Mikro- und Halbmikrowaagen verdienen ebenfalls allgemeines Interesse; zur Einhaltung konstanter Temperatur werden sie in nach Norden gelegenen Räumen aufgestellt. Vor elektrostatischen Einflüssen werden sie durch Einlegen eines Stückchens Pechblende oder von etwas Uran in das Waagengehäuse geschützt. Dem Einlegen von Trockenmitteln ist längeres Liegenlassen der zu wägenden Stoffe im Waagenkasten vorzuziehen. An weiteren Geräten, die sich für die Mikro- und Halbmikroanalyse bewährt haben, seien genannt: Filtriergeräte mit veraschbaren Membran- und Cellafiltern, Zentrifugen, mikroanalytische Elektrolysiereinrichtungen, Röhrenpotentiometer (Triodometer), ferner eine kleine Zahnbohrmaschine zur Entnahme kleiner Proben.

Als qualitative mikroanalytische Verfahren führt der Verfasser die verschiedenen Abdruckverfahren zur Erkennung von oxydischen Einschlüssen oder von Phosphor- und Schwefelseigerungen auf[1]). Die zahlreichen Literaturangaben in der Arbeit des Verfassers sind besonders wertvoll. A. Eichler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel. K. Fresenius. Edith Kroupa.

Pulver, Staub, Sand. Erfahrungen über die Probenahme von Industriestauben mit dem „Labyrinth" teilen H. V. A. Briscoe, Janet W. Matthews, P. F. Holt und Phyllis M. Sanderson[2]) mit. Das Salicylsäurefilter[3]) erwies sich infolge des zu hohen Luftverbrauchs für die Probenahme als ungeeignet. Ferner ergab sich, daß in Alkohol gelöste Salicylsäure infolge der besonderen Löslichkeitsverhältnisse auf frisch gebrochenen feinteiligen Staub so stark einwirkt, daß Veränderungen des Untersuchungsmaterials hervorgerufen werden. Es werden deshalb 2 Staubmeßgeräte mit 17 Kammern, die auf dem Prinzip

[1]) M. Nießner, Mikroanalytische Verfahren zur Untersuchung von Gießereiprodukten. Internat. Gießereikongreß, Düsseldorf 1936; Techn. wissensch. Vorträge. — [2]) Bull. Inst. Min. Metallurgy Nr. **393** (1937); Colliery Guard Journ. Coal Iron Trades **155**, 283 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2568 (1937). — [3]) Janet W. Matthews, P. F. Holt, Phyllis M. Sanderson und H. V. A. Briscoe, Bull. Inst. Min. Metallurgy Nr. **386** (1936) und **391** (1937).

der Prallflächen beruhen, entwickelt. Diese Apparate werden Labyrinthe genannt. Die Wirkungsgrade, Korngrößen- und Gewichtsverteilung in den einzelnen Kammern der Labyrinthe für Zement-, Asbest-, Sillimanit- und Flintsteinstaub werden genau ermittelt. Zu Konzentrationsbestimmungen sind die beiden Geräte nicht geeignet; derartige Messungen können unter Verwendung des Salicylsäurefilters ausgeführt werden.

Eine elektrische Methode zur Messung der Porosität von mit Wasser vollständig getränktem Sand ist von G. I. Pokrowski und I. M. Woronzow[1]) entwickelt worden. Sie beruht auf gefundenen Zusammenhängen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Porosität von wassergesättigtem Sand.

Über die Feinheitsanalyse von Bronzepulvern hat A. D. Horlück[2]) gearbeitet; er hat ein Verfahren entwickelt, das mit Hilfe der Sedimentationsanalyse nach der Pipettenmethode[3]) befriedigende Werte gibt. Da die bei der Sedimentationsanalyse meist angewendeten Aufschlämmungsflüssigkeiten, nämlich Wasser und wäßrige Lösungen, Metalle nicht benetzen, wurde zunächst versucht, die für die Metalle typischen Benetzungsflüssigkeiten, wie Petroleum, Spindelöl, gereinigte und nicht gereinigte Paraffinöle, gegebenenfalls unter Benutzung von Magnesium-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Aluminium-, Kobalt- oder Nickelsalzen der Fettsäuren oder Naphthensäuren als Peptisatoren anzuwenden. Wenn diese Substanzen zum Teil im Reagensglas sehr gute peptisierende Wirkung zeigten, so waren sie doch bei der Ausführung der Feinheitsanalysen zur Erhaltung gut reproduzierbarer Werte nicht geeignet. Auch Aufschlämmungsflüssigkeiten wie Adronolacetat oder Palatinol A sowie Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohole führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen, hingegen erwies sich technisches Cyclohexanol als brauchbar.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß die Pulver 5 Min. in Andreasens Pipettenapparat kräftig mit Cyclohexanol geschüttelt wurden; die herausgesaugten Proben verdünnte man auf tarierten Glasfiltern mit Ligroin und saugte die Flüssigkeit ab. Darauf wurde dreimal mit Ligroin und einmal mit Äther ausgewaschen, das Filter mittels eines durchgesaugten Luftstroms getrocknet und mit der darauf befindlichen Probe gewogen.

Für die Berechnung wurde die auf Grund des Stokesschen Gesetzes aufgestellte Formel:

$$k = 141 \sqrt{\frac{h \cdot \eta}{t \cdot (\varrho_1 \div \varrho_2)}}$$

benutzt. Hierin ist k die Korngröße, h die Fallhöhe in Zentimetern, η die Viscosität der Aufschlämmungsflüssigkeit in Poisen, t die Zeit in Minuten, ϱ_1 und ϱ_2 sind die spezifischen Gewichte des Stoffes bzw. der Aufschlämm-

[1]) Journ. techn. Physik (russ.) **6**, 1084 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 743 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 812 (1937). — [3]) A. H. M. Andreasen und S. Berg, Beiheft zu den Ztschriftn. des V. D. Ch. Nr. 14; Angew. Chem. **48**, 283 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 184 (1936).

ungsflüssigkeit. Da das Stokessche Gesetz nur für hinreichend kleine Kugeln und eckige Körner gilt[1]), erhält man bei der Untersuchung von Bronzepulvern, die in schuppenförmigen Körnern vorliegen, nicht die Korngröße an sich, sondern nur die Kantenlänge eines Würfels aus dem betreffenden Material, der äquivoluminar mit der Kugel ist, die dieselbe Fallgeschwindigkeit in der benutzten Aufschlämmungsflüssigkeit besitzt wie das betrachtete Korn. Es wurden Analysen mit den Stoffkonzentrationen von 10 *g* je *l* und 30 *g* je *l* sowie den Fallhöhen von 20 und 10 *cm* ausgeführt. Die Temperatur während der Versuche betrug 22 ± 1. Es war nicht notwendig, einen Thermostaten zu verwenden.

L. Hänel.

Metallindustrie. Eine Methode zur elektrochemischen Unterscheidung von Metallen, die R. C. Woods[2]) beschreibt, soll dazu dienen, durcheinander geratene Posten von Schweißstäben, von denen ein Teil chromhaltig ist, einfach und schnell zu unterscheiden. Zu diesem Zweck bringt man jeweils einen Schweißstab mit einer Gegenelektrode aus Kupfer in einen Elektrolyten und liest an einem Milliamperemeter die entstehende elektromotorische Kraft ab. Da der Elektrolyt gleichzeitig eine Reinigung der Stäbe bezwecken soll, wird eine Lösung aus 44% Fluorwasserstoffsäure, 12% Salpetersäure und 44% Wasser gewählt. Die Messungen verlaufen außerordentlich rasch, da vom Eintauchen des Stabes bis zum Einstellen einer konstanten Stromstärke nur 2 Sek. vergehen und somit etwa 1000 Stäbe je Stunde sortiert werden können. Legierungen aus Chrom und Nickel erzeugen stärkere Ströme als die Legierungskomponenten allein. Ein gebogener Chrom-Nickel-Stab, der ohne Gegenelektrode mit beiden Enden an das Amperemeter angeschlossen war, erzeugte ebenfalls einen Strom.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Formerden gibt A. W. Kugel[3]) an. Das einfache Verfahren, das sehr schnell die Feuchtigkeit von künstlichen Erden vor dem Verarbeiten bestimmen läßt, wird so ausgeführt, daß man das zu prüfende Material mit etwa der dreifachen Menge Calciumcarbid schüttelt. Aus der mit Quecksilbermanometer ermittelten Acetylenmenge läßt sich nun der Wassergehalt des Gemisches errechnen.

Einen Beitrag zur Analyse der Kühlemulsole haben P. I. Karassik und W. I. Dobatkin[4]) gegeben. Die früher vorgeschlagene Methode[5]) zur Untersuchung der in der Metallbearbeitungsindustrie gebräuchlichen Emulsole läßt sich nur bei Abwesenheit von Carbonaten und Hydrogencarbonaten anwenden. Bei Gegenwart dieser Salze müssen drei Titrationen ausgeführt werden, und zwar wird zur Bestimmung der gesamten Alkalität, also der Seifen, der Natronlauge sowie der Carbonate

[1]) A. H. M. Andreasen, Kolloid-Ztschrft. **48**, 175 (1929). — [2]) Iron Age **141**, Nr. 8, 38 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 936 (1938). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1281 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4296 (1938). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 869 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3115 (1937). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 123 (1934).

und Hydrogencarbonate, eine Probe von 25 oder 10 *ccm* mit 0,1 n-Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von 3—4 Tropfen Methylorange bis zur Rotfärbung titriert. Für die zweite Titration gibt man zu 25 *ccm* des Emulsols 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, schüttelt sorgfältig durch, fügt nun 15—20 *ccm* 30%ige Natriumchloridlösung zu und titriert mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein bis zur Farblosigkeit. Durch diese Titration erhält man bei sauren Emulsolen die Menge Natronlauge in Kubikzentimetern, die notwendig ist, um die freie organische Säure zu binden; bei alkalischen Emulsolen erhält man die Anzahl Kubikzentimeter Säure, die notwendig ist, um die Natronlauge und die Hälfte des Natriumhydrogencarbonats zu titrieren; neutrale Emulsole zeigen durch die Titration die Hälfte des vorhandenen Natriumcarbonats an. Seife und Hydrogencarbonat werden dabei nicht titriert. Eine dritte Probe von 25 *ccm* des Emulsols wird mit 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt, dann mit 10 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung vereinigt und mit 0,1 n-Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zur Farblosigkeit titriert. Bei dieser Arbeitsweise werden die Fettsäuren durch den Natronlaugezusatz neutralisiert, und das Hydrogencarbonat wird in Carbonat übergeführt; das Bariumchlorid fällt Seife und Carbonat, so daß bei der Titration mit Säure nur der Überschuß an Natronlauge titriert wird.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kieselsäure in Hochofenschlacken mittels Ammoniumchlorids wird von P. P. Budnikow und S. S. Shukowskaja[1]) angegeben. Sie eignet sich auch zur Untersuchung von Portlandzement und von Klinkern. Zu ihrer Durchführung werden 0,5 *g* Substanz mit 0,5 *g* Ammoniumchlorid trocken vermischt, mit 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) übergossen und gut durchgerührt. Zum Aufschließen erwärmt man unter öfterem Umrühren die Mischung 20 Min. auf dem Wasserbad, filtriert durch zwei Filter, wäscht nach dem Ablaufen der Säure mit heißem Wasser säurefrei und glüht bei 1000° bis zur Gewichtskonstanz. L. Hänel.

Ein neues Wasserkulturgefäß von O. Tornau[2]) soll dazu dienen, die Stärke der Transpiration und den Zuwachs an Pflanzenmasse laufend und getrennt zu erfassen. Als Gefäß dient ein Zinkkasten von 16 *l* Inhalt, der so aufgestellt ist, daß er durch eine Laufwaage jederzeit leicht gewogen werden kann. Am oberen Rand ist ein Falz zum Eingreifen des Deckels angebracht. Dieser liegt lose auf und hat Löcher für 30 Pflanzen, die mit Hilfe von Korken und Fettwatte sicher befestigt sind. Im Gefäß befindet sich ein röhrenförmiger Schwimmer von 5 *l* Inhalt, der durch zwei Hebelarme mit der Gefäßwand verbunden ist und sich senkrecht auf- und abwärts bewegen kann. Ein Ansatzrohr ermöglicht seine Füllung mit Wasser, ein Abzapfrohr das Ablassen zum Messen.

Zum Gebrauch wird das Gefäß mit Nährsalzlösung gefüllt und in den Schwimmer etwa so viel Wasser gegeben, wie der im Höchstfall zu

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1560 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, 1, 500 (1939). — [2]) Forschungsdienst **5**, 143 (1938).

erwartende Pflanzenzuwachs ausmacht. Nun besetzt man den Deckel mit der entsprechenden Anzahl Pflanzen und wartet, bis diese mit gutem Wachstum begonnen haben. Dann wird der Schwimmer auf eine bestimmte Grundstellung, die an einer seitlich angebrachten Skala kontrolliert wird, eingestellt und das Gefäß gewogen. Weitere Wägungen erfolgen zuerst alle 2—3 Tage, bei fortschreitendem Wachstum täglich und schließlich halbtägig. Bei jeder Wägung wird der Zuwachs an Pflanzenmasse festgestellt. Zu diesem Zweck wird aus dem Schwimmer so viel Wasser herausgelassen und genau gemessen, daß sich der Deckel wieder auf die Kontrollmarke einstellt. Die gemessene Wassermenge ergibt den Zuwachs in Grammen. Gewichtsabnahmen, die beim Wägen des Gefäßes ermittelt werden, sind allein durch die Transpiration der Pflanzen bedingt. L. Hänel.

Über die potentiometrische Kontrolle des Nitrierungsprozesses hat V. Öhman[1]) gearbeitet. Es wurden die Potentiale konz. Lösungen in Schwefelsäure und Salpetersäure sowie von Gemischen der beiden Säuren mit einer Platinelektrode gemessen. Bei reiner Schwefelsäure wurden nicht immer reproduzierbare Werte gefunden, dagegen ergaben Säuren mit einem Gehalt von 2% Salpetersäure aufwärts genau meßbare Werte. Die Potentiale sind unter diesen Bedingungen Funktionen des Gehaltes an Salpetersäure und Wasser. Bei der Nitrierung von Glycerin und Glykol verringern diese organischen Stoffe das Potential. Der Vorteil des Verfahrens beruht darin, daß sich damit der Nitrierungsprozeß in Sprengstoff-Fabriken kontinuierlich überwachen läßt. L. Hänel.

Zur kontinuierlichen, automatischen Kontrolle der Acidität bei der elektrolytischen Herstellung von Persulfat empfehlen J. Ch. Gelgren und T. M. Menschikowa[2]) die schon früher von G. Schwarzenbach[3]) vorgeschlagene Anordnung der potentiometrischen Verfolgung der Acidität der Persulfatlösung unter Benutzung entweder des Indikatorpaares aus Platin oder des Paares Kalomelelektrode-Platin und des Kathodenvoltmeters. L. Hänel.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Ruß bezeichnet W. Je. Kisselewa[4]) bei Einzelbestimmungen die Trocknung im Luftstrom und Adsorption des abgetriebenen Wassers mit wasseraufnehmenden Reagenzien als die bequemste Methode. Bei Reihenuntersuchungen wird Trocknen bei 105—110° während 45 Min. mit anschließender Bestimmung des Gewichtsverlustes empfohlen. L. Hänel.

Das nordamerikanische Selenproblem behandelt A. Fredga[5]). Es wurden Untersuchungen über das Vorkommen von Selen in nordamerikanischen Böden sowie über die Wirkungen des Selens auf Pflanzen

---

[1]) Tekn. Tidskr. **68**, Kemi, 65 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4347 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1179 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2576 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **86**, 448 (1931); **88**, 196 (1932). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 555 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1210 (1939). — [5]) Svensk kem. Tidskr. **50**, 2 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3821 (1938).

und Tiere angestellt. Es zeigte sich, daß Korn mitunter so beträchtliche Mengen Selen aufzunehmen vermag, daß die Giftigkeitsgrenze erreicht wird. Durch Einbringen von Schwefel in die Böden wird die Selenaufnahme der Pflanzen verringert. Die Bestimmung des Selengehaltes in Böden erfolgt zweckmäßig colorimetrisch, wozu man die zu untersuchenden Proben trocken oder naß verbrennt, anschließend mit Brom oder Bromwasserstoff versetzt und destilliert, so daß das Selen als Selenbromid übergeht. Dem Destillat setzt man Gummi arabicum und ein Reduktionsmittel zu. Die rot oder gelb gefärbten kolloidalen Lösungen von freiem Selen werden colorimetriert. L. Hänel.

Mit Hilfe der radioaktiven Methoden zur Bestimmung des Alters von Mineralien und Gesteinen stellt A. C. Lane[1]) fest, daß die Huronpegmatite, die mit die ältesten Gesteine der Erde darstellen, nach dem Blei-Uran-Verfahren ein Alter von 1,722 Milliarden Jahren besitzen, während sich aus dem Blei-Thoriumverhältnis ein Alter von 1,952 Milliarden Jahren errechnen läßt. Weitere Möglichkeiten der Altersbestimmung ergeben sich aus der Umwandlung von Rubidium in Strontium, von Kalium in Calcium und aus dem Gehalt an Helium. L. Hänel.

Über die Benetzbarkeitsprüfung mit der Kanevasscheibe berichten H. Seyferth und O. M. Morgan[2]). Das Verfahren beruht darauf, daß man eine Kanevasscheibe mittels eines Gooch-Trichters in die Lösung des zu untersuchenden Netzmittels bei einer bestimmten Temperatur eintaucht und die Zeit mißt, die verstreicht, bis die Kanevasscheibe absinkt. Das Verfahren ist bequem und schnell ausführbar.

L. Hänel.

Papierindustrie. St. A. Buckingham[3]) nimmt die Stoffdichtebestimmung mit einer stroboskopischen Zentrifuge vor. Nach dem Zentrifugieren des Faserstoffbreies wird die Höhe des Wasserspiegels und der Faserschicht gemessen und graphisch ausgewertet. Die Ausführungsdauer eines Versuches beträgt ½—3 Min., die durchschnittliche Fehlergrenze 5%.

Über die konduktometrische analytische Kontrolle bei der direkten Kaustizierung von Natronschwarzlauge haben T. R. Mc Elhinney, E. R. Whittemore und D. F. J. Lynch[4]) gearbeitet. Die Wiedergewinnung von etwa 90% der Natronlauge in Natronschwarzlaugen der Natronzellstoffabriken verlangt eine genaue Bestimmung der organischen Natriumsalze, des Natriumcarbonats und des Natriumhydroxyds in den Schwarzlaugen. Zu diesem Zweck bedient man sich der konduktometrischen Methode[5]). Die Eichung des verwendeten Apparates erfolgt durch Festlegen der Titrationskurven für Natronlauge, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Natrium-

[1]) Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 310, Bull. Sect. 130 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4164 (1938). — [2]) Dyestuffs **35**, 193 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4149 (1938). — [3]) Paper Ind. **20**, 629 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 561 (1939). — [4]) Paper Trade Journ. **106**, Nr. 10, 37 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4255 (1938). — [5]) J. Grant, Ind. Chemist chem. Manufacturer **10**, 350 u. 391 (1934).

acetat. Man erhält bei den Kochlaugen gute Resultate und kann auch den Calciumoxydbedarf dieser Laugen errechnen. L. Hänel.

Über den Nachweis von stockfleckenwiderstehenden Eigenschaften von Ölfarben haben A. M. Partanski und R. R. McPherson[1]) Untersuchungen veröffentlicht; sie kommen nach Erörterungen über die Vorbedingungen zur einwandfreien Beobachtung der Wachstumsvorgänge bei der Sporenbildung zu folgendem Vorschlag eines *Verfahrens:* Man macht die Beobachtungen an einer rasch wachsenden Art von Aspergillus oder an der Gattung Penicillium, die dunkelbraune Sporen entwickeln und unter denen aus 35 Sorten eine Art („Nr. 29") ausgewählt wurde, die sowohl besonders reichliches und kräftiges Wachstum auf Ölfarbe als auch hohe Widerstandsfähigkeit gegen vergiftende Einflüsse zeigte. Man benutzt zur Prüfung aus hellem Kiefernsaftholz parallel zur Faser geschnittene Holzscheiben von 7,5 *cm* Durchmesser und 6,25 *mm* Dicke. Das Material muß normal sein, da die Unterlage, auf die die Farben aufgestrichen werden, einen gewissen Einfluß auf das Sporenwachstum auf der Farbe ausübt. Man behandelt die Holzscheiben auf allen Seiten mit Sand und rundet die Kanten leicht ab, damit keine Farbe von den Kanten weggezogen wird. Da der Pechgehalt des Holzes bedeutend schwankt, so ist es zur Sicherung der Gleichförmigkeit, zur Ausschaltung zusätzlicher Änderungen und zur Verhinderung der Verfärbung der weißen Farben zweckmäßig, die Holzscheiben vor dem Farbanstrich mit einem hochlösenden Naphtha-Lösungsmittel zu extrahieren. Zum Anstreichen benutzen die Verfasser 7,8 *mm* breite 18,75 *mm*-Borstenpinsel. Man darf die Farben nicht mischen, hat also für jede Farbe einen besonderen sauberen Pinsel zu benutzen, den man nach Gebrauch wechselweise in Terpentinöl und dann in Aceton auszuwaschen hat. Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen der ursprünglichen und der mit pilztötendem Material behandelten Fläche zu bekommen, teilt man die eine Oberfläche jeder Holzscheibe durch eine mit irgendeinem stumpfen Instrument eingegrabene Rinne entlang dem Durchmesser und parallel zur Holzmaserung in zwei Hälften; die eine Hälfte wird mit der Versuchsfarbe angestrichen, die andere Hälfte mit der ursprünglichen, unbehandelten Farbe. Ist letztere nicht zur Verfügung, so verwendet man eine vergleichbare, als konservierungsmittelfrei bekannte Farbe. Nachdem die Farben sorgfältig getrocknet und wenigstens 5 Tage nach dem Auftragen der zweiten Farbschicht verstrichen sind, weicht man die Holzscheiben über Nacht in destilliertem Wasser ein (das erweicht die Farbhaut ähnlich wie die Einwirkung eines Regens), und dann sind die Holzscheiben zum Ansäen fertig. Zuweilen ist es vorteilhaft, die Holzscheiben vor dem Einweichen in Wasser auf der unangestrichenen Rückseite in geschmolzenes Paraffin einzutauchen, um ein Verwerfen des Holzes und ein Abschälen der Farbschicht zu verhindern. Nach dem Tränken wischt man die Tafeln mit einem Handtuch trocken ab und legt die gestrichene Seite nach unten auf eine 36—42 Stdn. alte Kultur von Pilz Nr. 29, die auf

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 443 (1940).

Malz-Agar in Petrischalen von 100 *mm* Durchmesser gewachsen war. Die besten Ergebnisse erhält man zu dem Zeitpunkt, in dem die Sporenträger sich entwickeln, aber ehe sie anfangen, dunkel zu werden. Die Sporenpilze brauchen etwa 42 Stdn. bei 25° C, um diesen Zustand zu erreichen. — Die Probescheiben bleiben auf der Saatkultur 20–24 Stdn. bei 25° C liegen, in welcher Zeit die nicht von den Holzscheiben bedeckten Sporenpilze dunkel werden. Nach dem Säer besprüht man die Farbfläche aus einem Zerstäuber leicht mit Wasser, um etwaige Agarteilchen oder andere fremde Bestandteile wegzuwaschen, und bettet dann die Tafeln mit Hilfe von Paraffin mit der Farbseite nach oben in Petrischalen ein: man gibt gerade genug Paraffin zu, um den Boden der Tafel zu bedecken und sie an ihrer Stelle zu befestigen, doch läßt man eine Rinne zwischen der Kante der Tafel und der Seitenwand der Schale. Für die nötige Feuchtigkeit zum Wachstum des Sporenpilzes muß von Anfang an gesorgt werden, indem man die Farboberfläche mittels Zerstäubers besprüht, in die Rinne 5 *ccm* Wasser einfüllt und es in dem Maße ersetzt, wie es verdunstet. Die in die Petrischalen eingebetteten Holzscheiben hält man in einem Brutschrank bei 25—30° C und 60—70% Feuchtigkeit; ein besseres Sporenwachstum erzielt man, wenn man die Probescheiben von Zeit zu Zeit wässert und in einem gewöhnlichen Brutschrank, wie beschrieben, bebrütet, anstatt sie in einer auf 95—100% Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre zu halten. Bei diesem Verfahren benötigt man im allgemeinen nicht über 3 Wochen, um das Höchstwachstum zu erreichen, wenn man auch bei besonders hartem Holz längerer Zeit bedarf. Doch wurde es als zweckmäßig befunden, jeweils 7 und 21 Tage nach dem Einsäen abzulesen. Zur Bestimmung des Pilzwachstums benutzt man ein zweizahliges Berechnungssystem mit der Zahl 10 als Höchstwert für jede Berechnung. In dieser Anordnung bedeutet die erste Zahl eines Nummernpaares die „Wachstumsausdehnung" und die zweite Zahl die Wachstumsstärke. Bei der „Ausdehnung" ist der mit Pilz bedeckte Bruchteil der Oberfläche verstanden; also soll z. B. „4–10" heißen: Eine Überfülle von Wachstum über 40% der Oberfläche, während 10—1 bedeutet: Ein kärgliches Wachstum über die ganze Oberfläche. — Die Übereinstimmung von Parallelversuchen nach dieser Methode war sehr gut. Der Arbeit sind Photos der Kulturen beigegeben, auf denen u. a. zu sehen ist, wie auf eingegrabenen Linien das Pilzwachstum auch auf der mit Schutzmittel versehenen Fläche fortschreitet. K. Fresenius.

Die Analyse von schwarzen Emaillen bespricht S. E. Berkenblit[1]); er schlägt ein neues Verfahren zur Trennung der Farbstoffe und der lästigen Kohleaufschwemmungen in der Extraktionsmischung vor: Man wägt 6–7 *g* der Farbe in ein gewogenes Zentrifugenröhrchen von etwa 60 *ccm* Inhalt, gibt 25 *ccm* einer Extraktionsmischung aus vier Teilen Mineralösemitteln und sechs Teilen Petroläther zu, mischt sorgfältig mittels eines Glasstabes, gibt weitere Extraktionsmischung bis zu 50 *ccm* hinzu und zentrifugiert 15—20 Min. mit etwa 2000 U Min. oder bis sich

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 453 (1940).

der Farbstoff gut abgesetzt hat. Man gießt dann die klare überstehende Flüssigkeit ab und wiederholt die Extraktion zweimal mit der gleichen Extraktionsmischung. Diese Behandlung löst die Öle und Teile der Gummiarten und Harze, die im Lösungsmittel der Farbe enthalten sind. Das Gleichgewicht der Gummiarten wird gestört und die aufgeschwemmten Kohlepartikel werden niedergeschlagen, so daß eine klare überstehende Flüssigkeit bleibt. Diese gießt man ab, behandelt den Rückstand im Zentrifugenrohr mit etwa 20 *ccm* einer Mischung von 50% Aceton und 50% Äthyläther, rührt sorgfältig mit einem Glasstab, um alle Klumpen zu zerteilen, gibt eine genügende Menge des erwähnten Mineralösemittel-Petroläther-Gemisches hinzu, um auf 50 *ccm* aufzufüllen, und zentrifugiert abermals 15—20 Min. Dann wiederholt man diese Extraktion mit Aceton-Äthyläther-Lösegemisch zwei- oder dreimal und dann jedesmal mit dem Minerallösemittel-Petroläther-Gemisch oder bis die Extraktionsflüssigkeit farblos erscheint. Damit entfernt man den größten Teil der Gummiarten aus dem Rückstand, aber etwas wird noch in der Kohle festgehalten werden. Man bringt dann den ganzen Rückstand von Kohle und Gummiarten aus dem Zentrifugierrohr in einen Erlenmeyerkolben und verseift mit 75 *ccm* alkoholischer n-Kalilauge etwa 3 Stdn. lang am Rückflußkühler, läßt 1 Stde. stehen, um die Kohle absitzen zu lassen, gießt dann die alkalische Flüssigkeit durch einen gewogenen und vorher ausgeglühten Goochtiegel und wäscht den Rückstand im Goochtiegel mit einem Gemisch von Alkohol und Aceton (50:50) aus, um die letzten Gummi- und Harzstoffe zu entfernen. Man fährt dann mit dem Auswaschen fort, bis alle alkalischen Salze ausgewaschen sind, trocknet den Goochtiegel im Luftbad und wägt. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Tiegelgewicht ergibt das Gewicht der Kohle samt etwa vorhandener Mineralsubstanz. Man verascht dann den kohligen Rückstand im Tiegel, läßt erkalten und wägt abermals; man erhält so das Gewicht der Kohle, die beim Verbrennen entfernt worden ist und die man auf Grund des in Arbeit genommenen Musters auf Prozente verrechnet. Man hat die benutzten Lösemittel dieser Vorschrift in ihren Zusammensetzungsverhältnissen genau einzuhalten, da schon leichte Abweichungen von diesen Verhältnissen es unmöglich machen, die Kohlesuspensionen zu zerteilen. Die Leichtigkeit, mit der die Trennung der Kohle vom Lösemittel bei dieser Art von Emaillen geschehen kann, hängt meist von der Natur der Gummiarten und Harze ab, die im Farbträger verwendet worden sind. Bei manchen Emaillearten, z. B. solchen mit einer Glyceryl-Phthalat-Basis, kann es zweckmäßiger sein, das Muster direkt zu verseifen, also die vorhergehende Behandlung mit Lösungsmitteln in der Zentrifuge wegzulassen. Nach dieser Vorschrift ausgeführte Analysenergebnisse ergaben Übereinstimmung innerhalb 0,2—0,3%. K. Fresenius.

Eine mikroskopische Methode, um Portlandzement in Staubmustern nachzuweisen, bespricht I. A. Pearl[1]). Er bettet die gut gemischten, sorgfältig fein gemahlenen Muster in geschmolzenen harten Balsam ein und bedeckt mit einem Deckglas, prüft dann das erkaltete Präparat bei 80facher

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 492 (1940).

Vergrößerung unter dem Polarisationsmikroskop, und zwar jedes Objekt zuerst mit planpolarisiertem durchgehenden Licht, ohne den Analysator an seine Stelle zu setzen, und setzt dann, ohne das Objekt zu verschieben, den Analysator in seine gekreuzte Stellung ein und prüft wieder. Wird nun eine Staubmischung zwischen gekreuzten Nicols untersucht, so werden bei passenden Beleuchtungsbedingungen alle anisotropen Teilchen, mit Ausnahme derer, die gerade im Auslöschungswinkel stehen, als helle glänzende Stückchen erscheinen, die gut von den schwarzen oder grünen Anhäufungen der isotropen und undurchsichtigen Teilchen, wie z. B. dem Portlandzement, unterschieden werden können. Zählt man nun die Teilchen, die man zwischen gekreuzten Nicols sieht, und vergleicht dann mit der Teilchenzahl im gleichen Feld, wie man sie im planpolarisierten Licht sieht, so kann man die Zahl der isotropen oder undurchsichtigen Teile bestimmen. Für eine annähernd quantitative Bestimmung kann man in kurzer Zeit eine Zählung sowohl im planpolarisierten Licht als auch bei gekreuzten Nicols errechnen. Für genaue Bestimmungen kann man die Zählungen nach der Methode von W. Seaman[1]) vornehmen. Eine Reihe von Photos ist zur Erklärung dem Original beigegeben.

K. Fresenius.

Ein Bewegungsviscosimeter (kinematic viscometer) für flüssige Asphaltprodukte haben A. P. Anderson, K. A. Wright und R. L. Griffin[2]) entworfen, das einfach und rasch arbeitet und Bestimmungen bei Temperaturen vom ganzen Bereich der flüssigen Straßenmaterialien gestattet. Das Instrument hat das Prinzip des Ostwaldschen Viscosimeters beibehalten und gewisse neue Merkmale dazu aufgenommen. Der wesentlichste Teil ist eine Anordnung von drei übereinanderstehenden Capillaren von je 4 *cm* Länge mit von unten nach oben abnehmenden Durchmessern (0,166, 0,094 und 0,060 *mm*), die durch drei angeblasene Kugeln von je 0,2 *ccm* Inhalt voneinander getrennt sind. Die unterste, weiteste Capillare wird zum Messen der viscosesten Flüssigkeiten benutzt, indem man die Fließzeit mißt, die eine Flüssigkeit braucht, um an den Marken unter und über der untersten Kugel vorbei zu kommen. Findet man nun, daß diese Zeit weniger als 50 Sek. beträgt, so läßt man die Flüssigkeit weiter durch die zweite feinere Capillare aufsteigen und mißt die Zeitspanne, in der die Flüssigkeit die zweite Kugel anfüllt. Die oberste, feinste Capillare dient dann zum Messen von Flüssigkeiten, die die zweite Kugel in weniger als 50 Sek. anfüllen. Zur Einzelbestimmung und zur Auswahl der Capillarweiten hat man eine Durchflußzeit von mindestens 50 Sek. und höchstens 500 Sek. gewählt. Mit einer guten Stoppuhr wird bei solcher Zeitspanne der Meßfehler für die Viscosität niemals mehr als $\pm$ 0,1 Sek. $= 0{,}2\,\%$ betragen. Die drei Capillaren sind so dimensioniert, daß jede folgende die zehnfache Viscosität der vorigen anzeigt. Daher kann man mit dieser Vorrichtung Flüssigkeiten von einem 1000fachen Viscositätsbereich messen, ohne doch die Grenzzeiten zwischen 50 und 500 Sek. zu überschreiten. K. Fresenius.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 465 (1939). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 466 (1940).

Eine verbesserte Mikro-Kjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung in Kohle, die bei einer Analysendauer von nur 30 Min. mit der entsprechenden Makromethode (Einwage 1 *g*) sehr gut übereinstimmende Werte liefert, wurde von A. E. Beet und R. Belcher[1]) entwickelt. 100 *mg* der gepulverten Kohle werden in ein Zersetzungskölbchen gebracht und unter Schütteln mit etwa 1 *ccm* (1 *g*) einer Katalysatormischung, die durch sorgfältiges Pulvern und Mischen von 32 Gewichtsteilen Kaliumsulfat, 5 Gewichtsteilen QuecksilberII-sulfat und 1 Teil Selen hergestellt wird, versetzt. Nach Zugabe von 3 *ccm* konz. Schwefelsäure wird über einem Mikrobrenner erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit nach etwa 8—10 Min. bis auf eine schwach gelbe Tönung entfärbt (durch Zusatz von wenigen Tropfen Perhydrol wird dieses Stadium schon nach 4—6 Min. erreicht), und nach Klarwerden der Lösung weitere 15 Min. gekocht, um einen vollständigen Aufschluß zu erreichen. Die Ammoniakdestillation wird in einer etwas vergrößerten Preglschen Destillationsapparatur [mit Absauganordnung nach J. K. Parnas und R. Wagner[2]) und klarem Quarzkühlerrohr] durchgeführt. In den 150 *ccm* fassenden Destillationskolben bringt man durch den Trichter 10 *ccm* einer Mischung von 9 Raumteilen 40%iger Natronlauge und 1 Raumteil 40%iger Natriumsulfidlösung und wäscht gut mit destilliertem Wasser nach. Die Vorlage wird aus einer Bürette mit 2 *ccm* gesättigter Borsäurelösung beschickt, der man 3 Tropfen einer Indikatorlösung zusetzt, die durch Lösen von 0,125 *g* Methylrot und 0,083 *g* Methylenblau in 100 *ccm* absolutem Alkohol erhalten wird. Man stellt das Kölbchen so, daß das Kühlrohr in die vorgelegte Flüssigkeit eintaucht, bringt die verdünnte Aufschlußlösung unter gründlichem Nachwaschen in den Destillationskolben und treibt das Ammoniak in 5 Min. über. Nach Senken der Vorlage (so daß der Kühler nicht mehr eintaucht) wird noch 1 Min. weiter destilliert und das Destillat mit 0,01 n-Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) auf blauen Farbton titriert. Bei einer Einwage von 0,1 *g* Kohle entspricht 1 *ccm* der 0,01 n-Säure 0,14% Stickstoff. Edith Kroupa.

---

[1]) Mikrochemie **24**, 145 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926); siehe auch J. K. Parnas, diese Ztschrft. **114**, 261 (1938).

Eine neue Misch- und Meßpipette.

Von

F. Alfred Uhl.

Institut für Ackerbau und Bodenforschung
der Versuchs- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Wien.

[Eingegangen am 24. Dezember 1941.]

Die moderne analytische Chemie zieht bekanntlich in stets steigendem Maß physikalische Methoden als Hilfsmittel heran. Diese liefern, sofern sie nicht etwa nur als Indikator dienen, wie z. B. bei der elektrometrischen und konduktometrischen Analyse, bei direkter Anwendung ein Maß der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes in der untersuchten Lösung. Um den Prozentgehalt eines Stoffes zu bestimmen, muß man also die Lösung der Substanz mit allen Zusätzen auf ein bestimmtes Volumen bringen. Im Interesse der Reagenzienersparnis ist es wünschenswert, zu diesem Zweck ein kleines Normalvolumen zu verwenden; in den meisten Fällen, z. B. in der Spektralanalyse, Colorimetrie, Polarographie usw. genügen etwa 10 *ccm*. Man kann hierfür einen hohen, geeichten Meßzylinder oder ein Meßkölbchen verwenden, wird aber einen etwas größeren relativen Meßfehler in Kauf nehmen müssen, weil das Gefäß wegen der Schwierigkeit der Füllung und Entleerung an keiner Stelle eng sein darf. Wenn bei präzisem Arbeiten dieser Fehler auch praktisch oft zu vernachlässigen sein wird, wie ich an anderer Stelle[1]) zeige, so besteht doch der Wunsch, diese Fehlerquelle so klein wie möglich zu gestalten, sofern nicht die Handlichkeit darunter leidet. Dies wird durch eine neue Misch- und Meßpipette von der in Abb. 44 gezeigten Form erreicht. Der Raum 1 umfaßt bis zu den Marken M genau das Normalvolumen, z. B. 10, 15 oder 20 *ccm*, jeder der Räume 2 und 3 ungefähr ebensoviel. Zur Füllung entfernt man den Stöpsel und gießt entweder unmittelbar oder mittels Trichters die Flüssigkeiten ein, während die Pipette durch ein geeignetes Stativ lotrecht gehalten wird. Dann wird mit einer Pipette genau zu den Marken M aufgefüllt. Hierauf wird die verschlossene Pipette umgedreht und die Flüssigkeit durch langsames Neigen abwechselnd nach 2, 3 und 1

Abb. 44.

[1]) Diese Ztschrft. **123**, 322 (1942).

geleitet, wobei eine sehr intensive Mischung stattfindet, ohne daß die Luft stört. Die Entleerung findet durch Ausgießen über 2 und 4 statt und geht ganz ruhig vor sich. Auch das Reinigen der Pipette geschieht sehr einfach und rasch. Zur lotrechten Aufstellung dient einfach ein Holzklotz mit einer passenden Bohrung, der den unteren Teil des Gerätes festhält.

Die Bestimmung kleiner Kalimengen mit einfachen Mitteln.

Von

F. Alfred Uhl.

Institut für Ackerbau und Bodenforschung
der Versuchs- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Wien.

[Eingegangen am 24. Dezember 1941.]

Die Forderung nach einer möglichst rasch durchführbaren Massenbestimmung von kleineren Kalimengen, namentlich für agrikulturchemische Zwecke, wird durch das Verfahren nach W. Schuhknecht und F. Waibel[1]) bekanntlich weitgehend erfüllt. Bei täglicher Durchführung von Kali-Phosphorsäure-Massenbestimmungen kommt deshalb nur diese Methode in Frage. Immerhin ist aber die Apparatur aus begreiflichen Gründen nicht billig, sie erfordert ziemlich viel Raum und kommt nur zur Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in Betracht; die richtige Behandlung der elektrischen Teile des Apparates und die Behebung kleiner Betriebsstörungen erfordert ein gewisses Maß an Erfahrung in der Schwachstromtechnik und an Sorgfalt, da sonst langwierige Reparaturen erforderlich werden können.

Für alle jene Fälle, wo solche Bestimmungen nur in kleinen Serien, etwa zur Erntezeit, durchgeführt werden müssen, wie es in vielen Instituten der Fall ist, die nur wissenschaftliche Zwecke verfolgen, wäre deshalb auch heute noch eine mit einfacheren Mitteln durchführbare Methode zur Schnellbestimmung des Kalis sehr wünschenswert. Ich habe aus diesem Grund seit vielen Jahren unter Aufwand von sehr viel Mühe, Geduld und Hartnäckigkeit versucht, besonders die qualitative Reaktion mit Wismutnatriumthiosulfat[2]) für quantitative Zwecke brauchbar zu machen. Obwohl die modernsten chemischen und physikalischen Methoden versucht wurden, konnte kein befriedigendes Resultat erzielt werden, da die Reaktion eine derart genaue Einhaltung einer ganzen Reihe von Versuchsbedingungen erfordert, daß eine darauf aufgebaute Methode praktisch

---

[1]) W. Schuhknecht, Angew. Chem. **50**, 299 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 353 (1938). S. Goy, Angew. Chem. **50**, 301 (1937); vgl. diese Ztschrft. **116**, 436 (1939). F. Giesecke, W. Ratje und W. Krummel, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **7** (52), 173 (1938). — [2]) C. Pauly, vgl. diese Ztschrft. **36**, 512 (1897).

wertlos wird. Ich erwähne dies nur, um Fachgenossen vor aussichtsloser Fortsetzung solcher Bemühungen zu warnen. Es blieb als verläßlichste Grundlage die bekannte Kaliumkobaltnitritmethode. Die Bestimmung als Chloroplatinat mit nachfolgender Behandlung mit ZinnII-chlorid oder Kaliumjodid wurde, obwohl sie nach den Literaturangaben[1]) für Mengen bis zu 0,01 *mg* verwendbar sein soll, nicht in Betracht gezogen, da das Arbeiten mit Edelmetallen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste auch bei Rückgewinnung des Metalles und die Beschaffungsschwierigkeiten wenigstens gegenwärtig nicht empfehlenswert ist, zumal das Verfahren nicht wesentlich einfacher erscheint als die eben genannte Methode. Von den bekanntesten Varianten der letzteren wurde zunächst jene nach W. U. Behrens[2]) und nach B. Kramer und F. J. Tisdall[3]) überprüft; im ersten Falle ergaben sich große Schwierigkeiten bei der Filtration des Niederschlages, in beiden Fällen erwies sich die weitere Durchführung als ziemlich zeitraubend. Deshalb wandte ich mich den colorimetrischen Methoden zu. Für letztere haben A. Thiel[4]) und B. Lange[5]) in ihren Lehrbüchern zwei Bestimmungsverfahren angegeben, welche auf einer Farbstoffbildung des Nitritkomplexes der Kobaltfällung mit Sulfanilsäure und l-Naphthylamin-2-sulfosäure bzw. Novocain und α-Naphthylamin beruhen. In beiden Fällen werden mindestens 10 Stdn. langes Stehen im Eisschrank und die Verwendung eisgekühlter Schwefelsäure bei der Diazotierung vorgeschrieben. Da die erwähnten organischen Präparate meist nicht zur Verfügung stehen und ihre Beschaffung nicht immer ganz einfach ist, da ferner das lange Stehen im Eisschrank und die Eiskühlung immerhin recht lästig sind, habe ich mich bemüht, eine andere für diesen Zweck geeignete colorimetrische Kobaltbestimmungsmethode zu finden. Ferner sollte die Frage nochmals überprüft werden, welche Empfindlichkeit der Reaktion bei Vermeidung von Eiskühlung und langem Stehen der Fällung noch erreicht werden kann.

Von den verschiedenen Methoden zur Kobaltbestimmung schien mir jene von E. S. Tomula[6]) mit Ammoniumrhodanid und Aceton am günstigsten. Meines Wissens ist diese bis jetzt nicht zur Kalibestimmung herangezogen worden. Da die Verläßlichkeit dieser Kobaltbestimmungsmethode nach den Literaturangaben gelegentlich bezweifelt wurde[7]), habe ich zunächst eine nochmalige Überprüfung mit einem modernen Photometer („Leifo") vorgenommen. Um Aceton zu sparen, wurden schmale,

[1]) B. Lange, Colorimetrische Analyse, S. 76/77, Berlin (1941). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde A **24**, 289 (1932); vgl. diese Ztschrft. **94**, 352 (1933). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **46**, 339 (1921); vgl. diese Ztschrft. **74**, 157 (1928). E. A. Mitscherlich und Mitarbeiter, Landw. Versuchsstationen **76**, 139–155 (1911); **78**, 75–86 (1912). — [4]) Absolutcolorimetrie. Berlin (1939). — [5]) Colorimetrische Analyse, S. 76/77, Berlin (1941). — [6]) Acta chem. Fennica **2**, 72 (1929); diese Ztschrft. **83**, 6 (1931). — [7]) B. Lange, a. a. O., S. 134.

hohe 10 *ccm*-Meßzylinder und 10 *ccm*-Meßkölbchen verwendet, die mittels einer Präzisionspipette geeicht waren.

Es wurden 0.5 *ccm* einer 0,005 m-Kobaltnitratlösung mit 0,5 *ccm* Salzsäure, 1 *ccm* gesättigter Natriumpyrophosphat- und 1 *ccm* 60%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt; nach Zusatz von 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 *ccm* Aceton wurde auf 10 *ccm* aufgefüllt. Die colorimetrische Prüfung ergab im Einklang mit Tomulas Angaben bei 40 Volumprozenten Aceton das Höchstmaß an Extinktion. Es wurde dabei das Filter „600 mμ" verwendet. Um das günstigste Filter zu finden, wurde nunmehr für eine bestimmte Lösung (1 *ccm* 0,005 m-Kobaltlösung) die Kurve der Extinktion als Funktion der Wellenlänge und der Schichthöhe ermittelt. Tabelle I gibt eine Übersicht der erhaltenen Werte.

Tabelle I.
Der Extinktionsmodul als Funktion des Filters (der Wellenlänge) und der Schichtdicke.

Filterbezeichnung mμ	Schichtdicke *cm*	Extinktionsmodul
445	3	0,02
460	5	0,01
495	5	0,01
510	5	0,01
530	5	0,02
550	5	0,07
570	5	0,30
	4	0,30
	3	0,33
	2	0,35
	1	0,36
600	3	0,65
	2	0,71
	1	0,73
620	2	0,77
	1	0,83

Aus dieser Tabelle und der (hier weggelassenen) graphischen Darstellung ergibt sich, daß die Filter „600" und „620" am vorteilhaftesten und praktisch ungefähr gleichwertig sind; da „600" bei gleicher Leistung heller ist, habe ich mich für dieses Filter entschieden. Es wurde dann die Proportionalität zwischen Kobaltmenge und Extinktionsmodul geprüft.

0,1—2.0 *ccm* $\approx$ 0,005 m-Kobaltnitratlösung wurden mit 0,5 *ccm* Salzsäure (ϱ = 1,10) und Wasser auf 4 *ccm* verdünnt; in dieser Lösung wurden

0,2 *g* gepulvertes Natriumpyrophosphat gelöst; darauf wurde 1 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung (60 *g* in 100 *ccm* Wasser) zugefügt, mit Aceton auf 10,0 *ccm* aufgefüllt und die Extinktion bestimmt. Immer wurde der Mittelwert mehrerer Ablesungen am Photometer bei der Schichtdicke 0, 1, 2, 3, und wenn möglich 4 *cm* verwendet. Die maximale Abweichung bei verschiedener Schichtdicke und verschiedenen Ablesungen betrug 0,04Einheiten. Obwohl dieser Spielraum nicht sehr groß ist, wurde versucht, ihn bei den höheren Konzentrationen durch Verdünnung der Flüssigkeit herabzudrücken, da in dem Photometer besonders die „Nullstellung" (Schichtdicke Null) schwankende Extinktion ergab; diese Störung konnte von einer schwachen Trübung der Flüssigkeit herrühren und mußte durch Verdünnung der Lösung verschwinden oder wenigstens geringer werden. Zunächst konnte festgestellt werden, daß es entgegen der Originalvorschrift nach B. Lange nicht nötig ist, festes Natriumpyrophosphat erst in der zu messenden Lösung aufzulösen, sondern daß auch 1 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Lösung völlig ausreicht, um die Eisenspuren der Reagenzien unschädlich zu machen, zumal diese bei dem roten Filter „600" ohnedies nicht viel Einfluß haben können. Diese gesättigte Pyrophosphatlösung ist mindestens einen Tag haltbar.

Es wurden also jetzt 0,1—2,0 *ccm* der ≈ 0,005 m-Kobaltnitratlösung mit 0,5 *ccm* Salzsäure ($\varrho = 1{,}10$), 1 *ccm* der gesättigten Natriumpyrophosphatlösung und 1 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung (60 *g* in 100 *ccm*) mit destilliertem Wasser auf 10,0 *ccm* aufgefüllt, genau 5 *ccm* davon in ein anderes 10 *ccm*-Meßgefäß gebracht und mit Aceton wieder genau auf 10 *ccm* gebracht; der Extinktionsmodul dieser Lösung wurde gemessen und mit zwei multipliziert. Die Abweichungen bei verschiedenen Ablesungen und Schichtdicken betrugen jetzt nur mehr ± 0,01 vom Mittelwert.

Tabelle II gibt die Resultate, die letzte Spalte enthält die nach der Methode der kleinsten Quadrate nach der Gleichung $y = \alpha x$ berechneten Werte, wobei sich α zu 0,777 ergibt.

Tabelle II.

ccm 0,005 m-Kobaltlösung	Extinktionsmodul gefunden	Extinktionsmodul berechnet
0,1	0,08	0,08
0,2	0,17	0,16
0,3	0,24	0,23
0,4	0,32	0,31
0,5	0,40	0,39
1,0	0,78	0,78
1,5	1,17	1,17
2,0	1,54	1,55

Gleichzeitig mit dieser strengen Überprüfung der Kobaltbestimmungsmethode wurden auch schon Versuche mit einer genau 0,01 n-Kaliumchloridlösung durchgeführt. Es wurden 0,1—2 *ccm* dieser Lösung in einem Zentrifugenrohr mit 3 *ccm* einer Lösung von 3 *g* käuflichem Natriumkobaltnitrit in 10 *ccm* Wasser, 1 *ccm* einer „Pufferlösung" nach A. Thiel[1]) (4 Raumteile gesättigte Natriumacetatlösung + 1 Raumteil Essigsäure) und destilliertem Wasser auf 6 *ccm* gebracht; dann mischt man mit einem dünnen Glasstab, spült diesen mit möglichst wenig Wasser ab und zentrifugiert nach einstündigem Stehen 5 Min. lang bei etwa 2—3000 Touren. Dann wurde mittels einer Capillare und eines Aspirators vorsichtig abgesaugt, dreimal mit etwa 4 *ccm* einer wäßrigen, 1% Natriumacetat und 1% Eisessig enthaltenden Lösung durch Mischen mit dem gleichen Glasstab, Abspülen mit 2 *ccm* der gleichen Flüssigkeit und Zentrifugieren gewaschen und der Niederschlag in 0,5 *ccm* Salzsäure (ϱ = 1,10) durch Erwärmen im Wasserbad gelöst, was nach wenigen Minuten gelang. Die Flüssigkeit wurde mit möglichst wenig destilliertem Wasser quantitativ in einen geeichten 10 *ccm*-Meßzylinder gespült und samt Spülflüssigkeit auf ein Volumen von 4 *ccm* gebracht; dann wurde 1 *ccm* einer wäßrigen Lösung von 60 *g* Ammoniumrhodanid in 100 *ccm* zugesetzt, worauf man 0,2 *g* feingepulvertes Natriumpyrophosphat darin auflöste und mit Aceton auf 10 *ccm* auffüllte. Diese blaue Lösung wurde bei verschiedenen Schichthöhen untersucht. Tabelle III zeigt die Ergebnisse. In Spalte 1 sind die Kubikzentimeter 0,01 n-Kaliumchloridlösung angeführt, Spalte 3 enthält die nach der Formel Kubikzentimeter 0,01 n-KCl-Lösung × 0,756 berechneten Extinktionen.

Tabelle III.

ccm 0,01 n-KCl-Lösung	Extinktionsmodul gefunden	Extinktionsmodul berechnet
0,1	0,05	0,08
0,2	0,10	0,15
0,3	0,25	0,23
0,4	0·32	0,30
0,5	0,38	0,38
1,0	0,73	0,76
1,5	1,10	1,13
2,0	1,55	1,51

Die zum Teil etwas größeren Abweichungen rührten wie bei den reinen Kobaltlösungen hauptsächlich von den Schwankungen der Nullstellung des Photometers her. (Das käufliche Präparat war vielleicht nicht ganz klar löslich.)

[1]) a. a. O., S. 50.

Da in der Literatur mehrfach auf die angeblich nicht zu vernachlässigende Löslichkeit des Niederschlages in Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, hingewiesen wird, wurden zunächst bei der Temperatur von etwa 22° C verschiedene andere Waschflüssigkeiten versucht, und zwar:

1. Die oben erwähnte Waschflüssigkeit mit Wasser 1:1 verdünnt.
2. Waschflüssigkeit mit 95%igem Alkohol (1:1) verdünnt.
3. Alkohol-Wasser-Gemisch (1:1),
4. Aceton-Wasser-Gemisch (1:1).

Die mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnte Waschflüssigkeit ergab einen um 0,01 verringerten Extinktionsmodul, also praktisch den gleichen Wert. Die anderen Waschflüssigkeiten ergaben stark schwankende, etwa 3—50% über dem berechneten Wert liegende Extinktionen. Bei dem Gemisch von Waschflüssigkeit und Alkohol fiel mit steigenden Kalimengen von 0,2—1 *ccm* die relative Erhöhung der Extinktion stark ab, dagegen stieg die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Wert wesentlich an, während sie bei 2 *ccm* einmal stark zurückging, in einem zweiten Fall stark anstieg. Öfteres Waschen mit den Flüssigkeiten ergab ungefähr das gleiche Bild. Bei den Alkohol- und Acetongemischen war die Extinktionsvermehrung wesentlich geringer, aber auch ganz unregelmäßig. Da die erwähnten Waschflüssigkeiten jedenfalls weder Proportionalität, noch auch nur lineare Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Kalimenge erkennen ließen, wurde weiterhin die eingangs erwähnte verdünnte Pufferlösung als Waschflüssigkeit verwendet. Es wurden dann noch Versuche bei 30° durchgeführt; diese ergaben genau die gleichen Werte wie bei 20—22° C.

Weiterhin wurde versucht, durch Einbau von zweiwertigem Quecksilber in das Molekül eine Löslichkeitsverminderung zu erzielen. Der Effekt betrug etwa 15—30% Extinktionsvermehrung; da aber auch diese Werte sehr stark von der Proportionalität abwichen, wurden die Versuche aufgegeben.

Weitere Versuche wurden mit den getrennten Komponenten des Kobaltkomplexes angestellt. Es wurden die von Thiel[1]) angegebenen Lösungen von Kobaltnitrat, Natriumnitrit und Essigsäure-Natriumacetat, ferner 60%ige Ammoniumrhodanidlösung und die erwähnte Waschflüssigkeit verwendet. Wieder wurden 0,1—2 *ccm* 0,01 n-Kaliumchloridlösung im Zentrifugenrohr mit 2 *ccm* Nitritlösung, 1 *ccm* Kobaltlösung, 1 *ccm* Pufferlösung und Wasser auf 6 *ccm* gebracht, darauf wurde genau wie früher verfahren. Es ergab sich jetzt der Umrechnungsfaktor 0,781, also praktisch der gleiche Wert, die maximale Abweichung betrug 0,03 Einheiten der Extinktion.

[1]) a. a. O. S. 50.

Bei den besprochenen Versuchen wurde, wie erwähnt, die Nitritfällung immer 1 Stde. lang stehen gelassen; eine weitere Versuchsreihe mit steigenden Kalimengen sollte ergeben, ob diese Zeit verkürzt werden kann. Es ergab sich, daß eine Stehdauer von 15 Min. völlig genügt. Deshalb wurde bei allen weiteren Versuchen nur 15 Min. gewartet.

Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurde jetzt auch hier eine frisch bereitete klare, gesättigte Lösung von Natriumpyrophosphat verwendet, die Lösung analog wie bei den reinen Kobaltlösungen zunächst mit Wasser auf 10 *ccm* gebracht, sodann werden 5 *ccm* dieser Lösung mit Aceton auf 10 *ccm* aufgefüllt.

Frühere Versuche hatten auch mit wesentlich höheren Kaliumkonzentrationen vollkommen übereinstimmende Werte ergeben: Es wurden 0,5 und 1,0 *ccm* einer genau 0,1 n-Kaliumchloridlösung statt der 0,01 normalen verwendet und dann 4 *ccm* bzw. 2 *ccm* der zu messenden Lösung mit einem Aceton-Wasser-Gemisch (1:1) auf 10 *ccm* aufgefüllt. Diese Lösungen entsprachen also dann beide dem Zusatz von 2 *ccm* 0,01 n-Kaliumchloridlösung und ergaben in beiden Fällen den richtigen Wert 1,55. Deshalb wurden jetzt auch diese Versuche mit der Natriumpyrophosphatlösung wiederholt. Tabelle IV gibt die Resultate.

Tabelle IV.

ccm 0,01 n-KCl-Lösung x	Extinktion x 2 gefunden y	Extinktion x 2 berechnet nach $y = 0{,}8\,x$
0,1	0,08	0,08
0,2	0,16	0,16
0,3	0,24	0,24
0,4	0,32	0,32
0,5	0,40	0,40
1,0	0,80	0,80
1,5	1,20	1,20
2,0	1,60	1,60
4,0	3,40	3,20
6,0	4,80	4,80
8,0	6,20	6,40
10,0	8,30	8,00

Bei den Konzentrationen 4,0—10,0 *ccm* 0,01 n-KCl-Lösung, entsprechend 0,4—1,0 *ccm* zugefügter 0,1 n-Kaliumchloridlösung, wurde der Niederschlag wie sonst im Zentrifugenrohr in 0,5 *ccm* Salzsäure gelöst, die Lösung in ein 10 *ccm*-Meßgefäß gespült und ohne Zusätze mit Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. Davon wurden genau 3, 2, 1 *ccm* entnommen und in einer zweiten Reihe von Meßgläsern nach Zusatz von je 1 *ccm* Pyro-

phosphat- und Ammoniumrhodanidlösung und 1—2 Tropfen Salzsäure ($\varrho = 1{,}10$) mit Wasser und Aceton auf 10 *ccm* aufgefüllt. Das Meßresultat wurde entsprechend umgerechnet. Der Salzsäurezusatz ist nötig, um die Ausscheidung von Pyrophosphat beim Zufügen von Aceton zu vermeiden.

Wie man sieht, herrscht in dem Intervall von 0,1—2,0 *ccm* 0,01 n-KCl-Lösung strenge Proportionalität, die bei den größeren Konzentrationen erhalten bleibt, wenn auch hier die Fehler durch das Auswaschen, Pipettieren und Verdünnen bereits etwas bemerkbar werden. Dem Intervall von 0—5 *mg* Kali entspricht nach Tab. IV (S. 328) ein solches der Extinktion von 0—8,0, die größte Abweichung beträgt bei diesem Wert 0,30, also 3,8%. Auch unter diesen Umständen wäre der Fehler bei einem Kaligehalt der Substanz von 5% nach der später beschriebenen Methode kleiner als 0,20%, also geringer als bei der Perchlorsäuremethode. In der Praxis spielt aber diese Abweichung keine Rolle, da man durch passende Volumteilung der von den störenden Stoffen befreiten wäßrigen Lösung den genauen Konzentrationsbereich von 0,1 *mg* leicht erreichen kann. Jedenfalls läßt sich dies, wenn äußerste Genauigkeit nötig ist, bei einer zweiten Kontrollbestimmung so einrichten. Bei den minimalsten Mengen wird man, sofern die nachfolgend erwähnten Spezialzentrifugenröhrchen zur Verfügung stehen, in Abweichung von dem früher bei der Prüfung der reinen Kobaltlösung angegebenen Verfahren (Tab. II, S. 325) das Gemisch der Lösung des Niederschlags und der Pyrophosphat- und Rhodanlösung mit Wasser und Aceton sofort auf 10 *ccm* bringen und diese Lösung untersuchen.

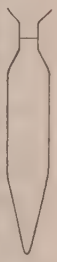


Abb. 45.

Die Methode erfordert mehrere geeichte 10 *ccm*-Meßgefäße, wenn man Reagenzien und Aceton sparen will. Es wurden in dieser Arbeit vorwiegend hohe 10 *ccm*-Meßzylinder verwendet. Der Einwand der Ungenauigkeit ist bei sehr sorgfältigem Arbeiten unbegründet, sofern die Gefäße mit einer Präzisionspipette nachgeeicht worden sind, denn die verwendeten Zylinder haben keine größere lichte Weite als eine normale Bürette, die doch niemand beanstandet. Es muß natürlich mit größter Präzision aufgefüllt werden. Jedenfalls ergaben geeichte 10 *ccm*-Kölbchen keine genaueren Werte, obwohl ihre Handhabung wesentlich unangenehmer ist. Um auch diesem Einwand entgegenzutreten, habe ich ein neues Misch- und Meßgefäß konstruiert, das sich sehr leicht füllen und entleeren läßt und die Genauigkeit einer Pipette besitzt[1]).

Eine weitere experimentelle Vereinfachung der Methode ergibt sich durch Verwendung von Zentrifugenröhrchen, die für 10 *ccm* (oder ein anderes Normalvolumen) geeicht sind, etwa nach der Abb. 45, wobei man das lästige Überspülen der Lösung des Niederschlags in das Meßgefäß

[1]) **F. A. Uhl, diese Ztschrft. 123, 321 (1942).**

erspart. Bei kleinen Kalimengen erfolgen dann alle Vorgänge bis zur Messung im gleichen Gefäß.

Bezüglich der Vorbereitung der Probe zur Nitritfällung verweisen die Lehrbücher der Colorimetrie in der Regel auf die allgemeinen analytischen Lehrbücher, auch bleibt die Wahl der Einwage und der Volumteilung dem Analytiker überlassen. Da aber in der Praxis letzten Endes meist nach einem „Rezept" gearbeitet wird, gebe ich hier als Anwendungsbeispiel der Methode einen neu ausgearbeiteten, allgemeinen Analysengang für Material von etwa 0,05—5% Kaligehalt bekannt.

Analysenvorschrift

für Material von 0,05—6% K_2O (Pflanzenteile usw.).

5 *g* Material werden bei möglichst niedriger Temperatur verascht; die Asche wird mit möglichst wenig Wasser und 10 *ccm* Salzsäure ($\varrho = 1{,}10$) in einen 250 *ccm*-Meßkolben gespült, 15 Min. gekocht, die Lösung mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd unter weiterem Kochen oxydiert, abgekühlt, mit möglichst wenig Phenolphthaleinlösung und starker Natronlauge tropfenweise bis zur Rotfärbung versetzt, mit einigen Tropfen obiger Salzsäure wieder angesäuert, 10%ige Natriumcarbonatlösung bis zur Rötung zugesetzt und zur Zerstörung des Bicarbonates nochmals gekocht. Nach einigem Stehen wird aufgefüllt, gemischt und filtriert. Vom Filtrat werden genau 2 *ccm* in ein Zentrifugenrohr gebracht, darauf wird die Rotfärbung mit einigen Tropfen 0,1 n-Salzsäure entfernt, dann fügt man 2 *ccm* der Natriumnitritlösung, 1 *ccm* Kobaltnitratlösung, 1 *ccm* Pufferlösung zu, rührt mit einem dünnen Glasstab gut um, den man mit möglichst wenig Wasser abspült. Man läßt 15 Min. stehen, zentrifugiert 5 Min. bei 2—3000 Touren, saugt vorsichtig mittels einer Capillare und eines Aspirators ab, wäscht dreimal durch Zentrifugieren, indem man jedesmal unter Umrühren mit dem gleichen Glasstab etwa 4 *ccm* „Waschflüssigkeit" zusetzt und dann den Glasstab mit weiteren 2 *ccm* der Waschflüssigkeit abspült. Darauf löst man den Niederschlag in 0,5 *ccm* Salzsäure ($\varrho = 1{,}10$) unter Erwärmen im Wasserbad. Nach vorsichtigem Wegkochen der nitrosen Dämpfe wird die Flüssigkeit mit möglichst wenig Wasser in das 10 *ccm*-Meßgefäß quantitativ übertragen. Waren nur Spuren von Niederschlag vorhanden, so setzt man 1 *ccm* frisch bereiteter gesättigter Natriumpyrophosphatlösung und 1 *ccm* der 60%igen Ammoniumrhodanidlösung zu, ergänzt mit destilliertem Wasser auf 5 *ccm* und füllt mit Aceton auf 10 *ccm* auf (Spezialzentrifugenröhrchen). Dann wird die Extinktion dieser gemischten klaren Lösung bestimmt oder diese im Colorimeter mit einer passenden Standardlösung verglichen. Die Färbung ist sehr haltbar.

Nach Tab. IV (S. 328) entsprechen einer Einheit des Extinktionsmoduls 0,5887 *mg* Kali, wenn die Lösung des Niederschlages mit den Zusätzen

unmittelbar (ohne weitere Verdünnung) auf 10 *ccm* gebracht wurde. Da die Kalifällung bei 5 *g* Einwage, Auffüllen auf 250 *ccm* und Entnahme von 2 *ccm* einer Substanzmenge von 40 *mg* entspricht, erhält man den Prozentgehalt an Kali durch Multiplikation des erhaltenen Extinktionsmoduls mit dem Faktor 1,472.

Wird, wie nachfolgend beschrieben, die Lösung des Niederschlages weiter verdünnt, so ist dieser Faktor noch mit der Verdünnungszahl 2, 3,333, 5 oder 10 zu multiplizieren; der verdünnten Lösung sind vor dem Auffüllen, wie früher erwähnt, 1—2 Tropfen Salzsäure ($\varrho = 1.10$) zuzufügen. Die günstigste Schichtdicke beträgt im Photometer in diesem Fall meist 1 *cm*.

Bei einigermaßen größeren Niederschlagsmengen werden der Lösung des Niederschlages je 2 *ccm* Pyrophosphat- und Ammoniumrhodanidlösung zugefügt, sodann wird nur mit Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung werden genau 5 *ccm* mit Aceton auf 10 *ccm* verdünnt. Dieses Verfahren wird man in der Regel anwenden, sofern nicht bei kleinsten Kalimengen besondere Genauigkeit erforderlich ist, in welchem Falle, wie erwähnt, die unverdünnte Lösung verwendet wird. Der Faktor zur Umrechnung auf Prozentgehalt beträgt in ersterem Falle, wie früher angedeutet: 2,944. Übersteigt der Kaligehalt etwa 4,5% wesentlich, so wird in der früher beschriebenen Weise die Lösung des Niederschlages zunächst mit Wasser auf 10 *ccm* verdünnt; 3, 2 oder 1 *ccm* dieser Lösung werden in einem neuen 10 *ccm*-Meßgefäß mit je 1 *ccm* Pyrophosphat- und Rhodanidlösung, Wasser und Aceton auf 10 *ccm* aufgefüllt. Auch in diesem Falle ist eine größere Genauigkeit erreichbar als bei der Perchloratmethode. Bei einer Kontrollbestimmung wird man in letzterem Falle gleich die zum Schluß mit Natriumcarbonat versetzte Ausgangslösung im entsprechenden Verhältnis, also etwa 30, 20 oder 10 *ccm*, auf 100 *ccm* mit Wasser verdünnen und erst von dieser 2 *ccm* entnehmen, so daß man schon bei der Fällung in den genauesten Konzentrationsbereich gelangt. Man kann auch 5 *ccm* der acetonhaltigen Lösung, die sich bei der Messung etwa als zu dunkel erweist, mit je 0,5 *ccm* Pyrophosphat- und Rhodanlösung, 1,5 *ccm* Wasser und 2,5 *ccm* Aceton nochmals auf 10 *ccm* verdünnen. Dieses Verfahren ist nur in Ausnahmefällen nötig, da man nach ganz kurzer Übung aus der Niederschlagsmenge die günstigste Verdünnung schätzen kann.

Die Dauer der Bestimmung bei doppelter Ausführung, vom Ende der Veraschung an gerechnet, beträgt etwa 3 Stdn., bei Serienarbeit entsprechend kürzere Zeit je Einzelbestimmung.

Lösungen.

1. 25 *g* Kobaltnitrat, mit Wasser zu 100 *ccm* gelöst.

2. 100 *g* gepulvertes Natriumnitrit, kalifrei, mit Wasser zu 200 *ccm* kalt gelöst, was längere Zeit erfordert.

3. „Pufferlösung": 4 Raumteile gesättigte Natriumacetatlösung und 1 Raumteil Eisessig.

4. „Waschflüssigkeit": 10 *g* Natriumacetat und 10 *ccm* Eisessig mit destilliertem Wasser zu 1 *l* gelöst.

5. Kalt gesättigte Lösung von reinem Natriumpyrophosphat.

6. 60 *g* Ammoniumrhodanid mit Wasser zu 100 *ccm* gelöst, was längere Zeit erfordert.

Nach den Tabellen III und IV (S. 326 bezw. 328) ergeben 0,047 *mg* Kali im Zentrifugenrohr die Extinktion 0,08: nimmt man in der Praxis bei so minimalen Kalimengen einen größten Fehler von $\pm 0{,}02$ Einheiten des Extinktionsmoduls an (der bei meinen Versuchen mit reinen Lösungen niemals so groß war), und betrachtet man diesen als Erfassungsgrenze, so ergibt sich als solche eine Menge von 12 γ K_2O. Es muß hier ausdrücklich bemerkt werden, daß das beschriebene Verfahren nicht den Anspruch erheben soll, eine ausgesprochene Mikromethode zur exakten Erfassung minimaler Kalispuren darzustellen, sondern daß ich nur bestrebt war, das umständliche und bei kleinen Kalimengen auch ungenaue Perchloratverfahren durch eine ohne Spezialapparate und Spezialreagenzien schnell durchführbare und dabei genaue Methode zu ersetzen.

Praktische Erprobung.

Zur Überprüfung der Methoden wurden 5 Proben von getrocknetem Weißkraut und 4 Proben Saflor herangezogen, die nach der Perchlorsäuremethode bereits untersucht worden waren. Es wurde die beschriebene Normalmethode (also 5 *g* Einwage, 2 *ccm* Aschenlösung, Verdünnung mit Wasser auf 10 *ccm*, davon 5 *ccm* mit Aceton auf 10 *ccm*) angewendet.

Ergebnisse.

Tabelle V.

Probe Nr.	Gefunden Perchlorsäuremethode	Gefunden colorimetrisch
Kraut I/3	3,36	3,41
„ I/4	4,13	4,24
„ II/2	3,30	3,36
„ III/1	3,98	3,98
„ III/5	3,50	3,43
Saflor Stroh 1	2,02	2,15
„ „ 2	1,80	1,80
Saflor-Köpfe	2,50	2,53
Saflor-Samen	1,06	1,12
Weberkarde Stroh	2,65	2,68

Die praktische Erprobung, besonders bezüglich Anwendung auf Neubauer-Aschen und die Bodenuntersuchung wird fortgesetzt: es wird darüber berichtet werden.

Obwohl Kobaltnitrat verhältnismäßig billig ist, kann unter Umständen an die Regeneration der Rückstände gedacht werden. Diese ist sehr einfach durchführbar, indem man die gesammelten Kobaltlösungen mit Schwefelsäure eindampft, durch Ammoniak neutralisiert, das Kobalt in ammoniakalischer citrathaltiger Lösung elektrolytisch abscheidet und das Metall nach einer der bekannten Methoden in das Nitrat verwandelt. Versuche darüber sind im Gange.

Es obliegt mir noch die angenehme Pflicht, meiner technischen Assistentin Gretl Wagner für ihre eifrige, geschickte und gewissenhafte Mitarbeit an dieser Stelle zu danken.

Zusammenfassung.

Es werden die Voraussetzungen der Kalium-Kobaltnitritfällung und der colorimetrischen Kobaltbestimmung als Rhodanverbindung in acetonhaltiger Lösung überprüft; eine darauf beruhende, rasch durchführbare und genaue Kaliumbestimmung wird beschrieben und ein vollständiger Analysengang, besonders für Pflanzenteile u. dgl. angegeben.

Stöchiometrische Bemerkungen.

Von

Dr. **Paul Fuchs**, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig.

[Eingegangen am 4. Februar 1942.]

I.

Bei stöchiometrischen Rechnungen, z. B. analytischer oder allgemein-chemischer Art, spielt der Äquivalenzbegriff eine wichtige Rolle. Eigenartigerweise ist aber bis heute kein kurzes Zeichen in den Gebrauch eingeführt, das die Äquivalenzbeziehungen zwischen zwei verschiedenen Substanzen versinnbildlicht, obgleich ein solches Zeichen für die chemisch-rechnerische Arbeit auf den verschiedensten Gebieten unbestreitbar von Nutzen wäre. Man kann daraus folgern, daß äquivalentmäßiges Denken sich überhaupt noch nicht im wünschenswerten Maße eingebürgert hat. Es ist daher als Verdienst anzusehen, wenn in dem kürzlich deutsch erschienenen schwedischen Buche „Einführung in die Stöchiometrie" von P. Nylén und N. Wigren[1]) ein Vorschlag in der oben angedeuteten Richtung gemacht und für die Darstellung der Äquivalenz zwischen zwei

[1]) Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941; vgl. diese Ztschrft. 122, 420 (1941).

Stoffmengen das Zeichen $\longleftrightarrow$ gebraucht wird. Verfasser hat schon seit längeren Jahren bei der eigenen Arbeit ein ganz ähnliches Zeichen verwendet, nämlich $\rightleftharpoons$, das dem angestrebten Zweck vielleicht noch ein wenig näher kommt als das obige, da der zunächst gelesene obere Halbpfeil in der Leserichtung, also nach rechts anstatt entgegengesetzt zeigt. Man liest und spricht z. B. „H_2SO_4 ist äquivalent 2 NaOH" und schreibt infolgedessen besser $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,NaOH$ anstatt mit umgekehrten Pfeilrichtungen. Jedoch erfüllt auch dieses Zeichen wie das erste noch nicht alle berechtigten Wünsche. Beide würden am besten überhaupt nicht für statisch-, sondern richtiger für dynamisch-chemische Beziehungen verwendet. — Die an ein Äquivalenzzeichen hauptsächlich zu stellenden Anforderungen sind: 1. Es muß die Gleichwertigkeit der fraglichen Stoffmengen direkt sichtbar zum Ausdruck bringen, d. h. es muß das Gleichheitszeichen = enthalten; 2. das Zeichen muß die Gegenseitigkeit der Äquivalenzbeziehung versinnbildlichen und 3. es muß sich im Zuge von Worten oder Formeln in flüssiger Weise schreiben lassen. Diese Bedingungen dürfte das einfache Zeichen $\geq$ erfüllen, das hiermit zum allgemeinen Gebrauch vorgeschlagen sei. Es besteht aus zwei einander entgegen gerichteten Pfeilspitzen oder Keilen, deren obere und untere Kanten das Gleichheitszeichen bilden, und läßt sich ganz zwanglos schreiben. Das neue Zeichen unterscheidet sich charakteristisch von anderen für chemische Beziehungen oder Vorgänge bereits gebrauchten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Zeichen	Gebraucht für
$=$	Gleichheit
$\rightarrow$	Einseitige Umwandlung
$\rightleftharpoons$	Chemisches Gleichgewicht
$\longleftrightarrow$	Mesomerie[1])
$\geq$	Äquivalenz
$\rightleftharpoons$	Frei für andere dynamisch-chemische Beziehungen, z. B. Tautomerie.

Auch für die Angabe von Äquivalentgewichten kann das vorgeschlagene Zeichen Verwendung finden. In der Form

$$Na_2CO_3\,(\geq)\,53{,}00 \text{ oder } Al_2O_3\,(\geq)\,16{,}99$$

z. B. wird in kürzester Weise ausgedrückt: „Na_2CO_3 hat das Äquivalentgewicht 53.00" oder „Al_2O_3 vom Äquivalentgewicht 16,99" usw.

Die Einführung eines Äquivalenzzeichens würde sicherlich von förderndem Einfluß auf äquivalentmäßiges Denken und Rechnen sein, über das demnächst eingehender berichtet werden wird.

II.

Einige weitere Bemerkungen stöchiometrischer Art sind zu machen in bezug auf eine Anzahl von Irrtümern, die sich in dem oben erwähnten

[1]) Vgl. z. B. O. Diels, Einführung in die organische Chemie, 10. Aufl., S. 108 und 280 (1941).

Buche von Nylén und Wigren finden und die, obgleich von grundsätzlicher Bedeutung, dennoch in allen mir bisher bekannt gewordenen Besprechungen des Buches übersehen worden sind[1]). Zur Verhinderung von deren weiterer Verbreitung ist es erforderlich, ausführlicher darauf einzugehen, vor allem, weil es sich bei dem Buche um ein Unterrichtswerk für Studierende und ähnliche Kreise handelt, die zu den Einzelheiten des Inhalts noch nicht kritisch Stellung nehmen können.

1.

a) Die Verfasser gebrauchen für das Grammäquivalent die Abkürzung „g-val". Hieraus ergibt sich für den Leser die zwingende Schlußfolgerung, daß unter „val" die Abkürzung für das Äquivalentgewicht zu verstehen sei. Eine solche Auffassung ist aber völlig abwegig, da der Ausdruck „Val" oder „val" seit seiner 1927 erfolgten allgemeinen Annahme die bindende Bezeichnung bereits für das Grammäquivalent selbst ist. Der Zusatz „g-" ist daher unstatthaft, und an Stelle von „g-val" muß in dem Buche überall „val" gesetzt werden. Allgemein muß betont werden, daß nach dem weiten und umständlichen Wege, der notwendig war, um einen praktisch brauchbaren kurzen Ausdruck für das Grammäquivalent zu finden [von den ersten Bemühungen von G. Bruhns[2]) 1906 an, über die 1913 von F. Fichter[3]) vorgeschlagene treffende Bezeichnung „Val" und dann wieder über andere Vorschläge[4]) bis zur endgültigen Annahme des „Val" durch Beschluß des „Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF)" 1927[5])], die erreichte Einheitlichkeit nicht aufs neue gestört oder (wenn es sich wie hier um ein einführendes Werk handelt) gar in Frage gestellt werden darf.

b) Unverständlich ist ferner, daß sich die Autoren (im Vorwort) zur Begründung der von ihnen gebrauchten Abkürzung auf die „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" von Küster-Thiel berufen, in denen die Bezeichnungsweise g-val ebenfalls benutzt würde. Dies trifft in keiner Weise zu: weder in der letzten noch in den vorhergehenden Ausgaben des Tabellenwerkes findet sich die Erwähnung, geschweige denn Benutzung der fraglichen Abkürzung.

2.

Zwei weitere Irrtümer enthält das etwas kurz behandelte Kapitel „Indirekte Analyse".

a) Im Beispiel 2, S. 103 u. 104, wird dort angegeben, daß sich die indirekte Analyse eines Gemisches aus KCl, KBr und KJ in der Weise

[1]) Vgl. z. B. Angew. Chem. **54**, 503 (1941); Chem. Ztg. **65**, 336 (1941); diese Ztschrft. **122**, 420 (1941); Kolloid-Ztschrft. **97**, 352 (1941). — [2]) Diese Ztschrft. **45**, 204 (1906). — [3]) Chem. Ztg. **37**, 1299 (1913); vgl. diese Ztschrft. **53**, 258 (1914). — [4]) A. Thiel bzw. P. Beyersdorfer bzw. P. Drawe, Chem. Ztg. **44**, 81, 256, 372, 525, 884 (1920). — [5]) AEF Verhandlungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen in den Jahren 1907 bis 1927, herausgegeben von J. Wallot (1928).

ausführen ließe, daß man 1. das Gewicht des Gemisches selbst bestimmt, 2. dasjenige der daraus gefällten Silberhalogenide und 3. das Gewicht des aus diesen durch Reduktion erhaltenen Silbers. In Zahlen wird angegeben: Gewicht des ursprünglichen Gemisches = 1,25 *g*, der Silberhalogenide = 2,19 *g* und des Silbers = 1,474 *g*, woraus sich als Lösungen der drei damit aufzustellenden Berechnungsgleichungen ergeben sollen 0,75 *g* KCl, 0,25 *g* KBr und 0,25 *g* KJ. Hierzu ist berichtigend festzustellen: Die indirekte Analyse eines dreikomponentigen Gemisches der beschriebenen Art ist auf dem angegebenen (und ähnlichem) Wege unausführbar, und zwar, wie meiner kürzlich an anderer Stelle[1]) erschienenen allgemeinen Darstellung des Gebietes der indirekten Analyse zu entnehmen ist, aus rein rechnerischen Gründen. Die Determinante der drei für Fälle wie den obigen aufstellbaren Berechnungsgleichungen besitzt stets den Wert Null, d. h. die Gleichungen sind nicht voneinander unabhängig, wie es für die Berechenbarkeit der Analyse Voraussetzung wäre. — Dieser erneute Fall unrichtiger Ansichten über die indirekte Analyse dreikomponentiger Gemische[2]) macht es notwendig, zwecks endgültiger Klarlegung der Verhältnisse das vorliegende Beispiel einmal etwas eingehender zu behandeln.

Bedeuten x, y und z die im Gemisch enthaltenen Mengen (g) KCl, KBr und KJ, so lauten die hier aufzustellenden Berechnungsgleichungen

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1{,}25 \\ \frac{AgCl}{KCl}\,x + \frac{AgBr}{KBr}\,y + \frac{AgJ}{KJ}\,z &= 2{,}19 \\ \frac{Ag}{KCl}\,x + \frac{Ag}{KBr}\,y + \frac{Ag}{KJ}\,z &= 1{,}474. \end{aligned}$$

Ihre Determinante ist

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \frac{AgCl}{KCl} & \frac{AgBr}{KBr} & \frac{AgJ}{KJ} \\ \frac{Ag}{KCl} & \frac{Ag}{KBr} & \frac{Ag}{KJ} \end{vmatrix}$$

und hat nach der a. a. O.[1]) S. 515 angeführten Formel und einer vereinfachenden Umformung den Wert

$$D = \frac{Ag}{KCl}\left(\frac{AgJ}{KJ} - \frac{AgBr}{KBr}\right) + \frac{Ag}{KBr}\left(\frac{AgCl}{KCl} - \frac{AgJ}{KJ}\right) + \frac{Ag}{KJ}\left(\frac{AgBr}{KBr} - \frac{AgCl}{KCl}\right)$$

Die zahlenmäßige Auswertung dieses Ausdruckes mit Hilfe der betreffenden Atom- und Molekulargewichte ergibt

$$\begin{aligned} D &= -0{,}236892 + 0{,}460781 - 0{,}223934 \\ &= -0{,}00004, \end{aligned}$$

---

[1]) Angew. Chem. **54**, 512 (1941). — [2]) P. Fuchs, Angew. Chem. **54**, 512, (1941); Literaturangabe 13.

also praktisch Null; die geringe Abweichung vom theoretischen Nullwert in der letzten Stelle ist auf die nicht absolute Genauigkeit der verwendeten Molekulargewichte und Rechenhilfsmittel zurückzuführen. Da nun die Determinante als Nenner in den „charakteristischen Faktoren" der allgemeinen Lösungen für x, y und z auftritt (vgl. die Formeln 13, 14, 15 a. a. O., S. 515), so folgt die Unmöglichkeit, indirekte Analysen von Gemischen der obigen Art auf dem angegebenen Wege ausführen zu können.

Im Endergebnis erhält man die gesuchten Gewichtsmengen x, y, z (theoretisch) in der unbestimmten Form $\frac{0}{0}$.

Das Problem wird jedoch lösbar, wenn man für die 3. Bestimmung andere Eigenschaften des Gemisches als das Gewicht von Umwandlungsprodukten heranzieht, z. B. die Messung der Lichtbrechung ausführt, oder wenn die Summe von zwei der Komponenten irgendwie für sich allein bestimmt werden kann.

b) Im gleichen Kapitel heißt es auf S. 103 über die indirekte Analyse allgemein: „Im Prinzip besteht das Verfahren darin, daß die Mischung geeigneten chemischen Operationen unterworfen wird, so daß die in der Mischung ursprünglich enthaltenen Verbindungen in neue Verbindungen umgewandelt werden, deren Gesamtmenge gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wird." Diese Ausführungen sind bezüglich der titrimetrischen Bestimmung unzutreffend. Für eine indirekte Maßanalyse beispielsweise zweikomponentiger Gemische brauchen die zu bestimmenden Komponenten im allgemeinen nicht erst in neue Verbindungen übergeführt zu werden, sondern können, wenn das Gemisch in reiner Form vorliegt, direkt gemeinsam titriert werden. Das gleiche gilt bei Abwesenheit von die Titration störenden Stoffen auch für unreine Gemische, nur muß dann, da das (Gesamt-)Gewicht der fraglichen Komponenten selbst nicht festgestellt werden kann, neben ihrer (summarischen) Titration noch ihre gemeinsame quantitative Abscheidung erfolgen und das Gewicht des neuen Verbindungsgemisches festgestellt werden. In beiden Fällen wurde gerade durch die unmittelbare gemeinsame Titration ein Fortschritt der indirekten Methodik erzielt, sowohl bezüglich praktisch-analytischer als auch hinsichtlich stöchiometrischer Vereinfachung und Vereinheitlichung[1]).

[1]) P. Fuchs, diese Ztschrft. **79**, 417 (1930); **121**, 305 (1941).

Die Verwendung der Hexamminkobalt$_{III}$-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse.

Zweite Mitteilung[1]).

Die konduktometrische Titration der Eisen$_{II}$- und Eisen$_{III}$-cyanide.

Von

I. G. Murgulescu und Maria Alexa.

[Eingegangen am 7. November 1941.]

Bei den maßanalytischen Bestimmungen mit Luteokobaltsalzen kann die Fällung sowohl mit dem Chlorid als auch mit dem Nitrat als Reagens vorgenommen werden. In dem vorliegenden Falle bietet die Verwendung des Chlorids infolge seiner größeren Löslichkeit einen gewissen Vorteil gegenüber dem Nitrat. Denn dadurch ist die Möglichkeit gegeben, konzentriertere Reagenslösungen herzustellen, was für Leitfähigkeitstitrationen bekanntlich von Bedeutung ist. Deshalb haben wir bei sämtlichen Titrationen stets die Luteokobaltchloridlösung als Reagens benutzt.

1. Die Titration des Eisen$_{II}$-cyanids.

Die Methode beruht auf folgender Fällungsreaktion:

$$3\,[Fe(CN)_6]'''' + 4\,[Co(NH_3)_6]''' \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Dabei entsteht ein krystallinischer Niederschlag von der Formel

$$[Co(CN_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3,$$

dessen Löslichkeit so gering ist, daß diese Reaktion von W. A. Hynes, M. G. Malko und L. K. Yanowski[2]) zu einer gewichtsanalytischen Methode für die Bestimmung des Eisen$_{II}$-cyanids ausgearbeitet wurde. Die konduktometrische Analyse einer Eisen$_{II}$-cyanidlösung muß also ohne nennenswerte Schwierigkeit erfolgen.

Die zu analysierende Eisen$_{II}$-cyanidlösung wurde durch Wägen aus Ferrocyankalium („zur Analyse" von der Firma Kahlbaum) bereitet. Als Reagenslösung kam eine ebenfalls durch Wägen hergestellte 0,1 m-Luteokobaltchloridlösung zur Verwendung.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind mit der üblichen Anordnung von F. Kohlrausch, mit Telephon als Nullinstrument, ausgeführt worden. Als Titriergefäß diente eine Leitfähigkeitszelle, die sich nur unwesentlich von dem in dem bekannten Werk von I. M. Kolthoff[3]) angegebenen Modell unterscheidet.

Um den Verlauf der Titrationen zu kennzeichnen, geben wir in Tabelle I (S. 339) den Gang einer solchen Titration wieder. Die erste Spalte

[1]) Erste Mitteilung: I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu, diese Ztschrft. **123**, 272 (1942). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 356 (1936). — [3]) Konduktometrische Titrationen, Dresden-Leipzig (1923).

enthält das zugefügte Reagensvolumen; in der zweiten Spalte befinden sich die an der Meßbrücke abgelesenen a-Werte, während die letzte Spalte die entsprechenden, aus der Tabelle von Obach entnommenen Verhältnisse $\frac{a}{1000\text{-}a}$ angibt.

Dieselbe Titration ist in Abb. 46 graphisch veranschaulicht, in dem als Abszissen die Reagensmengen und als Ordinaten die $\frac{a}{1000\text{-}a}$-Werte aufgetragen sind.

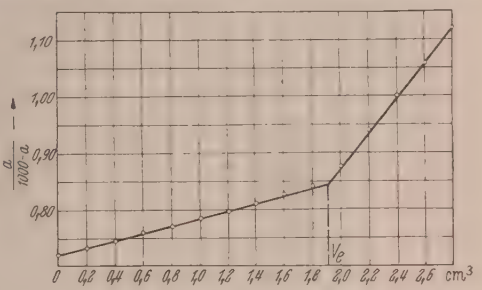


Abb. 46.

Tabelle I.

14,50 *ccm* 0,01 m-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung werden mit einer 0,1 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung titriert. R = 60 Ohm; T = 22° C.

V	a	$\frac{a}{1000\text{-}a}$	V	a	$\frac{a}{1000\text{-}a}$
0	419,5	0,7226	1,60	452,0	0,8249
0,20	423,0	0,7331	1,80	456,5	0,8399
0,40	427,5	0,7476	2,00	467,5	0,8779
0,60	431,5	0,7590	2,20	484,5	0,9399
0,80	435,5	0,7715	2,40	500,0	1,0000
1,00	439,5	0,7841	2,60	514,5	1,0600
1,20	443,5	0,7969	2,80	528,5	1,1210
1,40	447,5	0 8099			

Äquivalenzvolumen: gefunden 1,91 *ccm*,
berechnet 1,93 *ccm*.

Wie ersichtlich, weisen die Titrationen einen ziemlich normalen Gang auf. Da die Löslichkeit des gebildeten Niederschlages sehr gering ist, weichen die gemessenen Leitfähigkeiten auch in der Nähe des Äquivalenzpunktes kaum von den entsprechenden Fällungs- oder Reagensgeraden ab.

Es sei noch bemerkt, daß es sich empfiehlt, bei jedem Reagenszusatz die Leitfähigkeitsmessung nach etwa 2 Min. zu wiederholen, um sich zu vergewissern, daß die Leitfähigkeit bereits einen konstanten Wert erreicht hat.

In Tab. II (S. 340) haben wir die Ergebnisse der ausgeführten Titrationen zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die Konzentration c und in der zweiten das bei der Titration verwendete Volumen V_a der

zu analysierenden Lösung angegeben, die dritte und die vierte Spalte der Tabelle geben das gefundene bzw. das berechnete Äquivalenzvolumen wieder.

Tabelle II.

c Molarität	Va *ccm*	Ve gefunden *ccm*	Ve berechnet *ccm*
0,0100	15,00	1,90	2,00
0,0100	15,00	1,95	2,00
0,0100	14,50	1,87	1,93
0,0100	14,50	1,92	1,93
0,0100	14,50	1,87	1,93
0,0100	14,50	1,91	1,93
0,0100	14,50	1,91	1,93
0,0100	14,50	1,92	1,93
0,0050	20,00	1,32	1,33
0,0050	20,00	1,30	1,33
0,0050	20,00	1,30	1,33
0,0050	20,00	1,30	1,33
0,0025	40,00	1,29	1,33
0,0025	40,00	1,28	1,33

Wie aus der letzten Tabelle zu entnehmen ist, sind die bei den untersuchten Konzentrationen erhaltenen Ergebnisse zufriedenstellend. Bei größeren Verdünnungen werden die Titrationsergebnisse weniger genau.

2. Die Titration des EisenIII-cyanids.

Bei der Titration des EisenIII-cyanids mit dem Luteokobaltchlorid hat man zu beachten, daß der sich hierbei bildende Niederschlag

$$[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$$

leicht zur Übersättigung neigt. Wie die Erfahrung lehrt, erfolgt dessen Abscheidung als feste Phase besonders leicht beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab oder dergleichen. Um eine derartige Behandlung bequem ausführen zu können, haben wir als Titriergefäß eine Leitfähigkeitszelle nach Wilhelm Ostwald verwendet. Wird nach jedem Reagenszusatz die Flüssigkeit in der Titrationszelle mit den Elektroden gerührt, so reiben deren Ränder die Wände des Gefäßes, wodurch die durch die Umsetzung entstehende Verbindung $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ zum Krystallisieren veranlaßt wird. Sowohl das Rühren als auch die Leitfähigkeitsmessungen werden jedesmal nach dem Hinzufügen der Reagenslösungen wiederholt, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Wert angenommen hat und damit anzeigt, daß die Abscheidung des Niederschlages vollkommen ist. Durch diese Vorsichtsmaßregel verlängert sich die Dauer einer Titration beträchtlich.

Bei der Durchführung einer konduktometrischen Titration von Eisen III-cyanid mit Luteokobaltchlorid erhält man, wenn die zu titrierende Lösung die Konzentration 0,0025 m überschreitet, eine Reagenskurve statt der üblichen normalen Reagensgeraden, wie aus der Kurve I der Abb. 47, die sich auf eine 0,01 m-Lösung bezieht, ersichtlich ist. Dieses Verhalten macht das Auffinden des Äquivalenzvolumens sehr unsicher. Auch wenn eine theoretische Reagensgerade entsprechend der gestrichelten Linie in der Abb. 47 gezogen wird, so gelangt man nicht zu richtigen Ergebnissen. Wie die so gefundenen Werte beweisen, tritt die Äquivalenz immer zu spät auf.

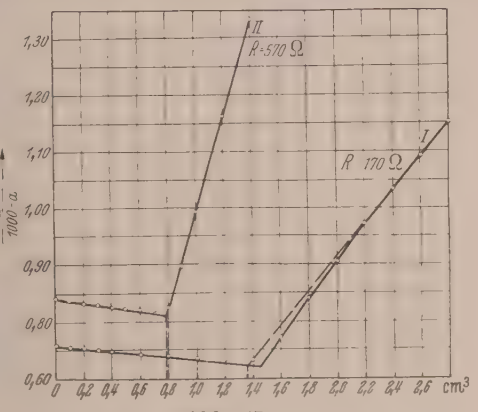


Abb. 47.

Nimmt die Konzentration der zu titrierenden Lösung ab, so vermindert sich damit auch die Krümmung der Reagenskurve, um sich bei einer Konzentration von 0,0025 *m/l* in die gewöhnliche Reagensgerade zu verwandeln (Kurve II der Abb. 47). Die Ergebnisse verbessern sich trotzdem nicht; sie weisen im Gegenteil noch beträchtlichere Fehler auf, die bis 10% und mehr betragen können. Die Eisen III-cyanide lassen sich demzufolge nicht genau mit dem Luteokobaltchlorid konduktometrisch titrieren.

Temeschburg (Rumänien). Physikalisch-Chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Die Verwendung der Hexamminkobaltiii-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse.

Dritte Mitteilung[1]).

Die konduktometrische Titration der Vanadate.

Von

I. G. Murgulescu und Vasile Alexa.

[Eingegangen am 7. November 1941.]

Da die Zusammensetzung der aus der Reaktion zwischen Vanadaten und Luteokobaltsalzen entstandenen Niederschläge von der Alkali- oder

[1]) Erste Mitteilung: I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu, diese Ztschrft. **123**, 272 (1942); zweite Mitteilung: I. G. Murgulescu und Maria Alexa, diese Ztschrft. **123**, 338 (1942).

Säurekonzentration der Vanadatlösungen abhängt, worauf schon W. G. Parks und H. J. Prebluda[1]) hingewiesen haben, so haben wir neutrale Natriumvanadatlösungen und Lösungen eines sogenannten Natriumorthovanadats mit stark alkalischer Reaktion getrennt untersucht. Wegen des komplizierten Charakters des sich aus sauren Vanadatlösungen abscheidenden Polyvanadates haben wir auf Versuche in sauren Lösungen verzichtet.

Als Reagens wurde ebenfalls das Luteokobaltchlorid verwendet, dessen Lösungen durch Wägen hergestellt wurden. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde dieselbe Meßanordnung wie vorher benutzt.

1. Die Titration der Metavanadate.

Es wurden Natriumvanadatlösungen untersucht, die aus einem Präparat von E. Merck von der Formel $NaVO_3 . 4\,H_2O$ bereitet und nach der QuecksilberI-nitrat-Methode von H. Rose[2]) gravimetrisch titriert wurden. Sie weisen eine schwach alkalische Reaktion auf. Wegen der Möglichkeit, daß sich die Lösungen mit der Zeit infolge von Polyvanadatbildung weitgehend verändern, haben wir die Versuche auf frisch bereitete Lösungen beschränkt.

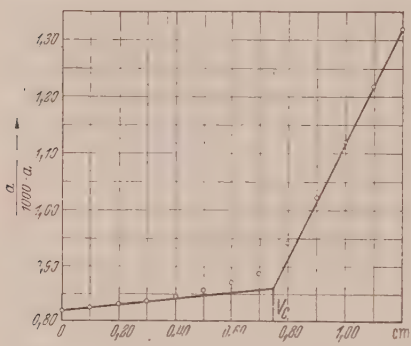


Abb. 48.

Wie aus Abb. 48 hervorgeht, in der eine Titration veranschaulicht wird, verläuft die Leitfähigkeitstitration normal. Die beträchtliche Löslichkeit des aus der Reaktion:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots} + 3\,VO_3' \rightleftarrows [Co(NH_3)_6](VO_3)_3$$

entstehenden Niederschlages von $[Co(NH_3)_6](VO_3)_3$ verursacht in der Nähe des Äquivalenzpunktes große Abweichungen der gemessenen Leitfähigkeiten von den Fällungs- und Reagensgeraden. Das Äquivalenzvolumen kann trotzdem genau ermittelt werden, da die von dem Äquivalenzpunkt entfernten Leitfähigkeitswerte die beiden Titriergeraden richtig bestimmen. Die theoretische Begründung des Verfahrens für das Auffinden des Äquivalenzvolumens bei leichtlöslichen Niederschlägen, das wir auch hier angewendet haben, ist ausführlich von J. Harms und K. F. Jahr[3]) aufgestellt worden, auf deren Arbeit hier nur verwiesen sei.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1676 (1935); vgl. diese Ztschrft. **111**, 120 (1937/38). — [2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 261 (1923). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 130 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 39 (1936).

In der Tabelle I ist die in Abb. 48 graphisch dargestellte Titration genau zahlenmäßig wiedergegeben; neben dem zugesetzten Reagensvolumen Va (erste Spalte) werden die an der Meßbrücke abgelesenen a-Werte (zweite Spalte) und die aus der Tabelle von Obach entnommenen $\frac{a}{1000-a}$-Werte angeführt.

Tabelle I.

20.00 *ccm* etwa 0.010 m-$NaVO_3$-Lösung werden mit 0.1 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung titriert. R = 120 Ohm; T = 25° C

Va	a	$\frac{a}{1000-a}$	Va	a	$\frac{a}{1000-a}$
0	450,5	0,8198	0,70	470,0	0,8868
0,10	452.5	0,8265	0,80	485,0	0,9418
0,20	454,0	0,8315	0,90	505,0	1,0200
0,30	455,5	0,8365	1,00	527,5	1,1170
0,40	458,0	0,8450	1,10	549,0	1,2170
0,50	461,0	0,8553	1,20	569,0	1,3200
0,60	465,0	0,8692			

Äquivalenzvolumen: Gefunden 0,750 *ccm*
Berechnet 0,756 „

Wir möchten noch bemerken, daß unsere Ergebnisse die von Parks und Prebluda[1]) angenommene Zusammensetzung der aus der neutralen Vanadatlösungen mit Luteokobaltsalzen erzeugten Verbindung vollkommen bestätigen.

In der Tabelle II fassen wir die mit den untersuchten Vanadatlösungen erhaltenen Ergebnisse zusammen. In den verschiedenen Spalten enthält die Tabelle nacheinander: die Konzentration c der verwendeten Natriumvanadatlösung, das Volumen Va der zu analysierenden Lösung und schließlich das gefundene bzw. das berechnete Äquivalenzvolumen Ve.

Tabelle II.

c	Va	Ve	
		gefunden	berechnet
	ccm	*ccm*	*ccm*
Etwa 0,020 m	20,00	1,31	1,30
„	20,00	1,31	„
„	20,00	1,31	„
„	20,00	1,29	„
Etwa 0,010 m	20,00	0,750	0,756
„	20,00	0,750	„
„	20,00	0,640	0,649
„	20,00	0,645	„

[1]) a. a. O.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ist sehr gut; die Methode kann daher als genau angesehen werden.

2. Die Titration der Orthovanadate.

Die Orthovanadatlösungen sind aus einem Präparat von der Firma Th. Schuchardt von der Formel $Na_3VO_4 \cdot 10\,H_2O$ hergestellt und nach der Methode von H. Rose mit Quecksilber I-nitrat titriert. Sie enthalten nicht ausschließlich das VO_4'''-Ion, da bei unseren Titrationen die Äquivalenz mit der für die Pyrovanadatverbindung $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$ berechneten Reagensmenge zusammenfällt. Dieser Befund weist auf das Vorhandensein des V_2O_7''''-Ions in der Lösung hin, wo es sich bekanntlich im Gleichgewicht mit dem VO_4'''-Ion befindet, gemäß der Gleichung:

$$2\,VO_4''' + HOH \rightleftarrows V_2O_7'''' + 2\,OH'.$$

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$ ver-

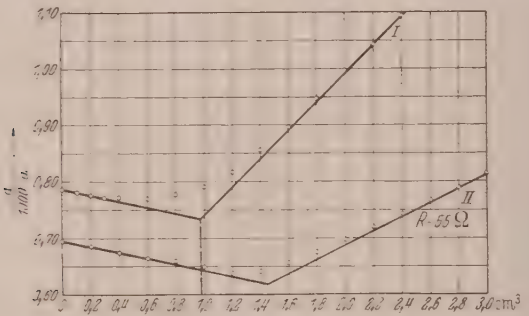


Abb. 49.

schiebt sich das Gleichgewicht bei den nacheinander folgenden Reagenszusätzen zugunsten des Pyrovanadates, bis es zuletzt mit dem Luteokobaltsalz quantitativ gefällt wird.

Die Ausscheidung des Pyrovanadates $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$ aus alkalischen Vanadatlösungen statt des normalen Orthovanadates wurde auch von Parks und Prebluda[1]) beobachtet und wird durch die vorliegenden Versuche bestätigt.

Um nun in den Gang der konduktometrischen Titration einer solchen Vanadatlösung Einblick zu gewähren, stellen wir in Abb. 49 (Kurve I) die Abhängigkeit der bei der Titration einer etwa 0,007 m-Orthovanadatlösung erhaltenen $\frac{a}{1000-a}$-Werte von den Reagensvolumina graphisch dar. Es geht aus dem so erhaltenen Bild hervor, daß der aus dem chemischen Vorgang entstandene Niederschlag ziemlich löslich ist. Dieser Umstand verursacht, ebenso wie beim Titrieren der Metavanadate, in dem Äquivalenzgebiet beträchtliche Abweichungen der Leitfähigkeits-

[1]) a. a. O.

daten von den Titrationsgeraden. Mit Hilfe der oben erwähnten Maßnahme kann die Äquivalenz trotzdem genau aufgefunden werden.

In der Tabelle III ist die in Abbildung 49 (S. 344) dargestellte Titration ausführlich wiedergegeben.

Tabelle III.

20,00 *ccm* 0,007304 m-Natriumvanadatlösung werden mit 0,1 m-$[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung titriert. R = 220 Ohm; T = 19° C.

V	a	$\frac{a}{1000-a}$	V	a	$\frac{a}{1000-a}$
0	440,0	0,7857	1,20	449,5	0,8165
0,10	438,0	0,7794	1,40	460,5	0,8536
0,20	436,5	0,7746	1,60	473,0	0,8975
0,30	435,5	0,7715	1,80	486,0	0,9455
0,40	430,0	0,7799	2,00	499,0	0,9960
0,60	434,5	0,7683	2,20	511,0	1,0450
0,80	437,0	0,7762	2,40	522,5	1,0940
1,00	441,0	0,7889			

Äquivalenzvolumen für $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$: Gefunden 0,980 *ccm*, Berechnet 0,973 „

Wegen des vorhandenen Alkaliüberschusses steigt die Leitfähigkeit bei der Titration von konzentrierten Orthovanadatlösungen sehr langsam nach dem Erreichen der Äquivalenz an, wie aus der Kurve II der Abb. 49 hervorgeht, die das Titrationsergebnis einer 0,075 m-Orthovanadat-Lösung veranschaulicht. Der Winkel, unter dem sich die Fällungs- und Reagenskurven schneiden, wird sehr stumpf, ein Umstand, der das Auffinden des Äquivalenzvolumens erschwert.

Bei der Titration von sehr verdünnten Lösungen macht sich die Löslichkeit des Niederschlages besonders fühlbar, so daß in diesem Falle die Feststellung der Lage der Fällungsgeraden besonders erschwert ist.

Tabelle IV.

c	Va	Ve gefunden	Ve berechnet
	ccm	*ccm*	*ccm*
Etwa 0,0150	15,00	1,45	1,46
„ 0,0150	15,00	1,44	1,46
0,007304	20,00	0,99	0,973
0,007304	20,00	0,98	0,973
Etwa 0,005	29,00	0,95	0,973

Wie aus den in der Tabelle IV angeführten Ergebnissen hervorgeht, kann die beschriebene Methode als genau bezeichnet werden.

Temeschburg (Rumänien), Physikalisch-Chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Die Verwendung der Hexamminkobalt$_{III}$-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse.

Vierte Mitteilung[1]: Die potentiometrische Titration der Eisen$_{II}$-cyanide.

Von

I. G. Murgulescu und C. Drăgulescu.

[Eingegangen am 19. November 1941.]

Die zuerst von W. A. Hynes, M. G. Malko und L. K. Yanowski zur Abscheidung der Eisen$_{II}$-cyanide benutzte Fällungsreaktion:

$$3\,[Fe(CN)_6]'''' + 4\,[Co(NH_3)_6]''' \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \quad . \quad (1$$

wurde in einer früheren Arbeit[3]) zur konduktometrischen Titration de $[Fe(CN)_6]''''$-Ions verwertet. In der vorliegenden Arbeit wird dies Reaktion auch zur potentiometrischen Titration der Eisen$_{II}$-cyanid verwendet.

Als geeignete Indikatorelektrode erwies sich ein Platinblech, das nac jeder Titration mit verdünnter Salzsäure von dem anhaftenden Lute kobalteisen$_{II}$-cyanid gereinigt werden soll. Durch Hinzufügen vo geringen Mengen Kaliumeisen$_{III}$-cyanid zu der zu titrierenden Eisen$_{I}$ cyanidlösung entsteht in Gegenwart von Platin eine umkehrbare Redox elektrode, an der sich der elektrochemische Vorgang:

$$[Fe(CN)_6]'''' + \oplus \rightleftarrows [Fe(CN)_6]'''$$

abspielt. Die elektrische Spannung E der so gebildeten Elektrode häng bekanntlich von den Konzentrationen der Eisen$_{III}$- und Eisen$_{II}$-Ione nach der Formel von W. Nernst:

$$E = E_o + 0{,}058 \log \frac{\{[Fe(CN)_6]'''\}}{\{[Fe(CN)_6]''''\}} \quad \text{(bei } 20^0 \text{ C)} \quad . \quad . \quad (2$$

ab, in der E_o das Normalpotential ist und die in Klammern eingeschlossene Größen die entsprechenden Konzentrationen darstellen. Wird die zu gesetzte Eisen$_{III}$-cyanidmenge so klein, daß die Fällung des $[Fe(CN)_6]''$ Ions als $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ nicht stattfinden kann, so bleibt seine Kon zentration während der Titration konstant, solange die durch das Hinzu fügen der Reagenslösung verursachten Volumenänderungen der zu unte suchenden Eisen$_{II}$-cyanidlösung zu vernachlässigen sind. Setzt man

$$E_o + 0{,}058 \log \{[Fe(CN)_6]'''\} = E',$$

wobei E′ eine Konstante bedeutet, so nimmt die Gleichung (1) die Form

$$E = E' - 0{,}058 \log \{[Fe(CN)_6]'''\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2$$

an. Die an der Platinelektrode während der Titration mit Luteokobal

[1]) Dritte Mitteilung: I. G. Murgulescu und Vasile Alexa, dies Ztschrft. **123**, 341 (1942). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 35 (1936). — [3]) Zweite Mitteilung: I. G. Murgulescu und Maria Alexa diese Ztschrft. **123**, 338 (1942).

salzen gemessenen Potentiale hängen also von der Konzentration des Eisenii-cyanids mit derselben Regelmäßigkeit ab, wie die Potentiale einer in die Lösung ihrer Ionen getauchten Metallelektrode. Diese Annahme wurde durch das Verhalten der Platinelektrode vollkommen bestätigt, indem dadurch die Möglichkeit gegeben wird, die Reaktion (1) zur potentiometrischen Bestimmung der Eisenii-cyanide zu verwerten.

Aus der Löslichkeit[1]) des Luteokobalteiseniii-cyanids (3.10^{-5} Mol/l bei 25° C) berechnet man leicht die Eiseniii-cyanidmenge, die sich mit der oben festgestellten Bedingung ($\{[Fe(CN)_6]'''\}$ = const.) verträgt. Infolge der Erhöhung der Löslichkeit des Luteokobalteiseniii-cyanids durch fremde Elektrolyte kann diese Menge ohne Bedenken auf das Doppelte erhöht werden.

Diese Betrachtungen führten zu folgender Vorschrift, die sich bei der Ausführung der Titrationen als praktisch wertvoll erwies: Für je 10 *ccm* Eisenii-cyanidlösung fügt man 0,1—0,2 *ccm* einer 0,01 n-Kaliumeiseniii-cyanidlösung hinzu und titriert unter Verwendung eines Platinblechs als Indikatorelektrode. Da wir die potentiometrische Titration nach der üblichen Methode der Feststellung des bei der Äquivalenz auftretenden Potentialsprunges ausgeführt haben, kann eine Normal-Kalomelelektrode nach Wilhelm Ostwald in einer Kompensationsanordnung[2]) Verwendung finden, die ein Millivolt noch zu schätzen gestattet. Es sei noch erwähnt, daß die abgelesenen Potentiale sofort die endgültigen Werte erreichen, ein Umstand, der die Dauer einer Titration auf 10 Minuten herabsetzt.

Um den Verlauf der Titration zu kennzeichnen, geben wir in der Tabelle I den Gang einer solchen Titration wieder. Ihre erste Spalte gibt

Tabelle I.

8,0 *ccm* 0,1 n-$K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung werden mit 0,1 n-$[Co(NH_3)_6]$-Lösung titriert.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{\delta E}{\delta V}$	V *ccm*	E Millivolt	$\frac{\delta E}{\delta V}$
0	59,0		7,8	167,0	190
5,0	88,5		7,9	186,0	220
7,0	120,0		8,0	208,0	230 M.
7,5	139,0		8,1	231,0	150
7,6	148,0		8,2	246,0	
7,7	157,0		8,5	266,0	
			9,0	282,0	
			10,0	291,0	

Gefunden: 8,01 *ccm*. Berechnet: 8,00 *ccm*.

[1]) V. K. La Mer, C. V. King und Ch. F. Mason, Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 363, 410 (1927). — [2]) Ztschrft. f. Instrum.-Kunde **19**, 249 (1899). Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899).

das hinzugefügte Reagensvolumen V an, die zweite und die dritte enthalten die abgelesenen Potentiale E und die zugehörigen Differentialquotienten $\frac{\delta E}{\delta V}$. Der Potentialsprung ist nicht groß, tritt aber an der richtigen Stelle auf.

Graphisch ist diese Titration in der Abb. 50 wiedergegeben; die Reagensvolumina sind dabei als Abszissen und die Potentiale als Ordinaten aufgetragen. Um die Genauigkeit der Methode beurteilen zu können, wurden in der Tabelle II die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt. Die zu titrierenden Lösungen sind aus Kaliumeisen$_{II}$-cyanid („zur Analyse" von der Firma Kahlbaum) durch Wägen hergestellt worden. Ihre ungefähre Konzentration C ist in der ersten Spalte der Tabelle wiedergegeben. Als Reagenslösung wurde stets eine ebenfalls durch Wägen bereitete 0,1 n-Luteokobaltchloridlösung verwendet.

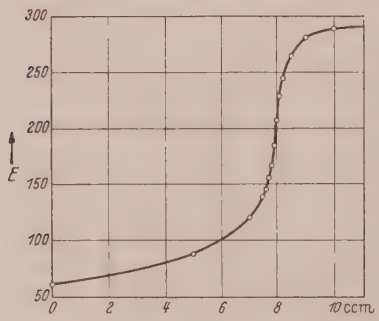


Abb. 50.

Tabelle II.

C	V	Äquivalenzvolumen Gefunden	Äquivalenzvolumen Berechnet
	ccm	*ccm*	*ccm*
0,1 n	8	8,01	8,00
„	8	7,97	8,00
„	8	7,95	8,00
„	15	15,05	15,10
„	15	14,75	14,77
„	16	15,77	15,80
0,05 n	32	16,90	16,94
0,02 n	65	13,10	13,30
0,02 n	75	14,70	14,78
0,01 n	100	10,20	10,37

Wie aus den angeführten Ergebnissen hervorgeht, ist die Methode bis zu einer Eisen$_{II}$-cyanidkonzentration von 0,01 n mit Erfolg anzuwenden. Schon bei einer Normalität der zu titrierenden Lösung von 0,02 beginnen die Fehler schnell anzuwachsen, um bei größeren Verdünnungen beträchtlich zu werden.

Temeschburg (Rumänien), Anorganisch- und analytisch-chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. A. Eichler.

Literatur. G. Schwarzenbach, Allgemeine und anorganische Chemie. X, 313 Seiten mit 38 Abbildungen. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1941. Preis geb. RM. 8.70.

„Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage" nennt der Verfasser, der an der Universität Zürich wirkt, sein Buch, über das er im Vorwort unter anderem folgendes sagt:

„In den letzten Jahrzehnten hat sich, ausgehend von den grundlegenden Ideen von W. Kossel einerseits und G. N. Lewis andererseits, eine neue Valenzlehre entwickelt, welche ohne Zweifel dem klassischen Valenzschema weit überlegen ist. Es gelingt damit nicht nur die chemische Verbindungsbildung mit einfachen Regeln besser als bisher zu beschreiben, sondern auch Aussagen über das chemische und physikalische Verhalten der Stoffe zu machen. Diese modernen Valenzregeln beziehen sich dabei auf die Elektronenhülle der Atome, so daß die chemischen Tatsachen mit Hilfe des physikalischen Atommodells beschrieben werden.

Wohl ist es heute üblich, die Prinzipien dieser modernen Valenzlehre selbst in einfachen Lehrbüchern kurz zu besprechen, aber sie werden eigentlich nie zum Zentrum der Darstellung der chemischen Erfahrung gemacht und dem Schüler gezeigt, wie man das chemische Geschehen aus ihnen ableiten kann und wie eigentlich die Valenzlehre der kürzeste Ausdruck dieses Geschehens ist. In dem vorliegenden Buch ist dies versucht worden in dem Bestreben, dem Schüler eine möglichst gedrängte Darstellung der chemischen Welt zu vermitteln. Ich glaube nicht, daß die Darstellung dadurch schwerer verständlich geworden ist. Es soll ein Buch für Anfänger sein, und zwar sowohl für den Studierenden der Chemie sowie auch denjenigen, der die Chemie nur als Nebenfach betreibt."

Schwarzenbach sagt selbst, daß sein Buch der historischen Entwicklung wenig Rechnung trägt. So bringt er für eine Reihe von Begriffen Definitionen, die keineswegs überall üblich sind, z. B. für Säure und Base die folgende:

„Eine Säure oder eine Base ist eine Partikel (Molekel oder Ion), die erstere ein Protonendonator und die letztere ein Protonenacceptor. Saure und basische Stoffe enthalten solche Partikeln als Bausteine und lösen sich in Wasser unter saurer bzw. basischer Reaktion. So enthalten die sauren Salze saure Ionen [z. B. (NH_4Cl), ($NaHSO_4$)] und die basischen Salze basische Ionen [z. B. (Na_2CO_3), (NaOH)]."

Das Buch zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil bringt die allgemeinen Gesetze, während der zweite Teil der speziellen Beschreibung einzelner Stoffe gewidmet ist. Die Unterteilung ist auch nach neuartigen Gesichtspunkten erfolgt. So gliedert sich der erste Teil in folgende Kapitel: Das

statistische Bild der Materie — Das Gemisch und der reine Stoff — Stoffumwandlungen — Das periodische System und der Atombau — Das moderne Valenzschema — Die Beschreibung chemischer Reaktionen — Elektrochemie — Ionengleichgewichte — Isotope Atomarten und die Erscheinung der Radioaktivität. Der zweite Teil enthält folgende Kapitel: Vorwiegend unpolare und flüchtige Stoffe — Metalle — Diamantartige Stoffe.

Es ist für jeden Chemiker reizvoll und nützlich, das Buch zu lesen, auch wenn er die Ansicht des Verfassers nicht teilt, daß das Buch für Anfänger geeignet ist.

H. Ulich. Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Dritte, neu bearbeitete Auflage. XVI, 336 Seiten mit 84 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis geb. RM. 12.—.

Die zweite Auflage[1]) dieses ausgezeichneten Lehrbuchs, die 2 Jahre nach der ersten[2]) erscheinen konnte, war schon nach weniger als 1 Jahr vergriffen. Die jetzt vorliegende dritte Auflage weist in einer ganzen Reihe von Abschnitten erhebliche Änderungen auf. Außerdem ist ein neuer Abschnitt eingefügt worden, der die metallische Bindung behandelt. Sicherlich wird sich auch die neue Auflage viele Freunde erwerben.

G. Kortüm, Elektrolytlösungen. XV, 483 Seiten mit 78 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig 1941. Preis geb. RM. 28.—.

„Dieses Buch (Band V der Sammlung: Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen) ist für den Chemiker geschrieben, den weniger die mathematische Entwicklung einer Theorie als vielmehr ihr physikalischer Inhalt und die Aussagen interessieren, die eine Theorie über die Eigenschaften eines chemischen Systems, in diesem Fall einer elektrolytischen Lösung, zu machen vermag. Aus diesem Grund geht die Behandlung der Grundlagen der Elektrolyttheorie stets auf die einfachsten thermodynamischen und physikalischen Grundvorstellungen zurück; auf schwierige mathematische Ableitungen, wie z. B. die Erweiterung der Debye-Hückelschen Theorie auf höhere Konzentrationen oder die Anwendung der Theorie der interionischen Wechselwirkung auf Leitfähigkeitsprobleme kann um so leichter verzichtet werden, als bereits ausgezeichnete Darstellungen dieser Art vorhanden sind.“[3])

Kortüm hat sein Buch in folgende 18 Kapitel eingeteilt: Die Entwicklung der Elektrolyttheorie — Die Thermodynamik verdünnter Lösungen — Energetische und molekulare Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes — Experimentelle Nachweise für die Unzulänglichkeit der klassischen Dissoziationstheorie — Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Dissoziationsgraden und Aktivitätskoeffizienten — Die Debye-Hückel-Theorie — Die experimentelle Prüfung der Grenzgesetze — Der „Ionendurchmesser“ — Unvollständige Dissoziation

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **121**, 211 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 427 (1938/39). — [3]) Aus dem Vorwort.

starker Elektrolyte — Die Bedeutung van der Waalsscher Kräfte für Elektrolytlösungen — Konzentrierte Lösungen — Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten — Einige Anwendungen der Theorie der interionischen Wechselwirkung auf die Auswertung von Meßergebnissen — Säuren und Basen — Dissoziationskonstanten und chemische Konstitution — Die Kinetik der katalytischen Neutralsalzwirkung — Aussalz- und Einsalz-Effekt — Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

Vorangestellt sind ein Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen, eine Zusammenstellung der wichtigsten Naturkonstanten und ein Literaturverzeichnis; ein Sachregister bildet den Abschluß.

Jeder, der sich über die heutigen Anschauungen von Elektrolytlösungen unterrichten will, wird in dem Buch anregende Belehrung finden.

B. Lange, Colorimetrische Analyse. XX, 446 Seiten mit 76 Abbildungen. Verlag Chemie, Berlin 1941. Preis brosch. RM. 14.—.

Das „lichtelektrische Universalcolorimeter nach Lange" hat sich in den letzten Jahren immer mehr Freunde erworben, da die einfachen, schnellen und genauen colorimetrischen Methoden vielfach vor den gewichtsanalytischen Verfahren den Vorzug verdienen. B. Lange teilt sein Buch in folgende Kapitel ein: Grundsätzliches und Apparatives — Colorimetrische Methoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe — Organische Farbreaktionen — Einige Beispiele für die Anwendung colorimetrischer Methoden in der physikalischen Chemie — Colorimetrische Bestimmungen in Medizin und Biologie — Beispiele colorimetrischer Bestimungen in der Nahrungsmittelchemie.

Besonders eingehend sind, wie zu erwarten war, die neuen lichtelektrischen Methoden dargestellt worden. Jeder Analytiker, der das lichtelektrische Colorimeter benutzt, wird das Erscheinen des Buches besonders lebhaft begrüßen.

Walter Gerlach und Else Riedl, Die chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. Zweite verbesserte Auflage. IX, 154 Seiten. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1942. Preis kart. RM. 6.—.

Die Tabellen von Walter Gerlach und Else Riedl, deren erste Auflage an dieser Stelle[1]) besprochen worden ist, sind für den Spektralanalytiker unentbehrlich. Deshalb sei hier nachdrücklich auf das Erscheinen der zweiten Auflage hingewiesen. Diese bringt auch eine neue Tabelle der Analysenlinien von Nichtmetallen (Ar, As, B, Br, C, Cl, F, H, J, N, O, P, S, Se, Si, Te), die K. Pfeilsticker[2]) mit dem „Niederspannungsfunken" gefunden hat. Die Anregung von Fluor ist noch nicht gelungen. Dieses Element läßt sich bisher nur durch die empfindlichen CaF_2-Banden nachweisen, wobei man sich des Salzbogens bedient[3]). Störungslinien werden bei den Nichtmetallen nicht

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 103 (1936). — [2]) Spectrochim. Acta **1**, 424 (1940). — [3]) Siehe J. Papish, L. E. Hoag und W. E. Snee, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 263 (1930); vgl. diese Ztschrft. **118**, 346 (1939/40). — G. Balz, Metallwirtschaft **17**, 1229 (1938).

angegeben, weil noch keine zuverlässigen Angaben dafür vorliegen. Von besonderem Interesse für den Spektralanalytiker ist die generelle Beantwortung einer Reihe von Fragen, die an die Verfasser gestellt worden sind.

A. Skrabal, Homogenkinetik. XV, 231 Seiten mit 1 Abbildung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis brosch. RM. 20.—.

Die von K. F. Bonhoeffer herausgegebene Sammlung „Die chemische Reaktion" bringt als fünften Band die vorliegende Monographie, deren Untertitel „Experimentelle und rechnerische Grundlagen der klassischen chemischen Kinetik homogener Systeme" der Haupttitel „Homogenkinetik" definiert. Das Skrabalsche Buch behandelt den isothermen Verlauf der chemischen Reaktionen in verdünnten Systemen, ihre experimentelle Erforschung und eingehende rechnerische Behandlung. Nach einer kurzen Einleitung folgen Abschnitte über die Reaktion erster Ordnung, die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, einige Reaktionen erster Ordnung, die Theorie der Reaktionen erster Ordnung, die Reaktion zweiter Ordnung, einige Reaktionen zweiter Ordnung, solche höherer Ordnung. Die folgenden Paragraphen behandeln die Arten der instabilen Zwischenstoffe, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der chemischen Kinetik, die Integration durch Partialbruchzerlegung, die Ermittlung der Reaktionsordnung, die Abfangmethode, Bruttoreaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang, die umkehrbare Reaktion, umkehrbare Reaktionen erster Ordnung, solche zweiter und höherer Ordnung, umkehrbare Reaktionen mit einem einzigen zeitbestimmenden Vorgang, den Verlauf der Simultanreaktionen, die Reaktionszyklen, Zwischenreaktionen mit einem einzigen Bruttovorgang, Zwischenreaktionskatalyse, Nebenreaktionen, das Umwandlungsverhältnis und die Theorie der Katalyse. Die letzten Abschnitte befassen sich mit dem Grenzzustand und den induzierten Reaktionen, mit Landolt-Reaktionen, mit der Integration monomolekularer Systeme, mit Simultankonzentrationen, mit Medium und Temperatur, mit der Kinetik konzentrierter Systeme. Der Verfasser, der selbst wesentlich an der Entwicklung der Homogenkinetik mitgearbeitet hat, wünscht, daß das Buch der Vertiefung in die Aufgaben der klassischen chemischen Kinetik dient; es soll Lehrbuch und Nachschlagewerk sein.

R. Klement, Chemische Übungen für Mediziner. Zweite verbesserte Auflage. XII, 123 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1941. Preis geb. RM. 4.—.

Auf das Erscheinen der ersten Auflage dieses Büchleins[1]) ist seinerzeit an dieser Stelle hingewiesen worden. In der neuen Auflage ist eine Reihe von Versuchen durch andere, namentlich solche von physiologischer Bedeutung, ersetzt worden. An dem Charakter des Büchleins, das die große Unterrichtserfahrung des Verfassers erkennen läßt, hat sich nichts geändert. Die Anleitung erfüllt jedenfalls den gewünschten Zweck.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 87, 213 (1932).

die Studierenden der Medizin in die praktische chemische Arbeit einzuführen.

Wolfgang Ostwald, Struktur kolloider Systeme. XIII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. IV, 238 Seiten mit 230 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1941. Preis brosch. RM. 15.—.

Die Vorträge, die auf der Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft im Juni 1941 in Dresden gehalten worden sind, hat deren Vorsitzender Wolfgang Ostwald, in einem stattlichen Band (Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift Band 96, Heft 2/3) zusammengefaßt, herausgegeben. Da insgesamt 26 Vorträge zu dem Thema „Struktur kolloider Systeme" gehalten worden sind, ist es unmöglich, sie alle hier aufzuführen. Von den Vortragenden seien hier nur genannt: D. Beischer, E. Elöd, R. Fricke, F.-V. v. Hahn, G. F. Hüttig, H. W. Kohlschütter, W. J. Schmidt, A. Simon. R. Fresenius.

Konduktometrie. Über die Genauigkeit der konduktometrischen Titration von Eisen, Aluminium und Magnesium mittels 0,1 n-Natronlauge stellten E. W. Kanning und E. H. Lewis[1]) eingehende Untersuchungen an, wobei sie von neutralen Lösungen der Chloride ausgingen. Bei der Einzeltitration der Eisenchloridlösung ergaben sich Fehler bis zu — 5,7%, die auf die kolloidale Beschaffenheit des EisenIII-hydroxyds zurückgeführt werden, während die Abweichungen beim Aluminium und Magnesium auch in den gemischten Lösungen geringer, beim Magnesium z. B. 0,20—0,94%, waren. Durch Zusatz von Natriumchlorid konnte die Genauigkeit gesteigert werden.

A. Eichler.

Potentiometrie. In der potentiometrischen Maßanalyse brachte die Einführung der Umschlagselektrode eine wesentliche Vereinfachung, die durch P. Dickens und G. Thanheiser[2]) bei der Titration von Mangan, Chrom und Vanadin zudem durch den Wegfall der Oxydation mit Bleisuperoxyd noch gesteigert werden konnte. Die für die Titration von Mangan mit Oxalsäure und von Vanadin mit Kaliumpermanganat entwickelte Umschlagselektrode besteht aus einem Platindraht, der in eine schwefelsaure, Chlor-Ionen enthaltende Lösung von Cerisulfat taucht; die Einstellung des gewünschten Potentials erfolgt durch Erhöhung der Chlor-Ionen-Konzentration.

Zur potentiometrischen Titration des Chroms in Stahl und Roheisen benutzt O. Niezoldi[3]) eine Platin-Kalomelelektrode und titriert mit 0,1 n-Lösung von EisenII-ammoniumsulfat; das Nickel wird unter Verwendung einer Platin-Silberjodidelektrode mit 0,1 n-Kaliumcyanidlösung titriert. Über die Anordnung der Meßapparatur,

[1]) Proc. Indiana Acad. Sci. **46**, 109 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1012 (1939). — [2]) Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **20**, 35 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3280 (1938). — [3]) Rheinmetall-Borsig Mitt. 1938, Nr. 7, S. 43; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3280 (1938).

für die ein Röhrenpotentiometer Verwendung findet, gibt eine Abbildung in der Originalarbeit Aufschluß. A. Eichler.

Polarographie. Zu den Verfahren, die es gestatten, mit kleinsten Lösungsmengen bis herab zu 0,2 *ccm* noch einwandfreie Analysenergebnisse zu erhalten, gehört die Polarographie. M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch und E. Krath[1]) befaßten sich aus diesem Grunde in einer ausführlichen Arbeit mit der quantitativen polarographischen Bestimmung der Legierungsbestandteile in Sonderstählen, wobei sie besonders Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadin, Wolfram und Molybdän in den Bereich ihrer Untersuchungen zogen. Um die erstrebte Genauigkeit von 1% zu erreichen, galt es zunächst, eine einwandfreie und den gesteigerten Anforderungen genügende Tropfkathode zu schaffen; außerdem war es wegen der Temperaturabhängigkeit der Wellenhöhe der Polarogramme erforderlich, die Elektrolysenbecher in einen auf $\pm 0{,}1^0$ konstanten Thermostaten einzubauen. Auf die von den Verfassern diskutierte, von D. Ilković[2]) abgeleitete Formel für die Diffussionsstromstärke, die hierbei eine Rolle spielt, kann hier nicht eingegangen werden. Die von den Verfassern getroffenen Verbesserungen an der Tropfelektrode bestanden in der Verwendung einer genormten, auswechselbaren Capillare von 0,1 *mm* Weite und in der Anbringung eines als Druckvorrichtung dienenden Niveaugefäßes für das Tropfquecksilber; da dieses Gefäß längs einer am Stativ angebrachten Skala verschoben werden kann, ist es möglich, den Quecksilberdruck und damit die Tropfgeschwindigkeit genau einzustellen. Durch Anbringung eines fettfreien Glashahnes zwischen der Capillare und dem Quecksilbervorratsgefäß ist es möglich, den Tropfenfall des Quecksilbers abzustellen; die bisher angebrachte Gummischlauchverbindung fällt weg, so daß das Kathodenquecksilber nicht mit Gummi in Berührung kommt. Im übrigen wurde für die Untersuchungen ein von der Fa. E. Leybolds Nachf. A. G., Köln, gebautes Gerät verwendet.

Da die Wellenhöhe, die das Maß für die Konzentration des zu messenden Metall-Ions abgibt, u. a. von der Tropfgeschwindigkeit abhängt, wurden über deren Einfluß eingehende Nachprüfungen angestellt; als deren Ergebnis betrachten die Verfasser eine Tropfgeschwindigkeit von 0,714 Tropfen in der Sekunde, entsprechend 20 Tropfen in 28 Sek., als geeignet. Die Verfasser stellten auch genaue Untersuchungen über die Beziehung zwischen der Wellenhöhe und der Tropfengröße an. Eine Änderung des Durchmessers der Capillare um 1,5%, d. h. um 0,0015 *mm* bei einer Capillare von 0,10 *mm* Durchmesser bringt schon eine Änderung der Wellenhöhe um 1% mit sich. Es ist auch darauf zu achten, daß die Endfläche der Capillare glatt ist und daß sich in ihr keinerlei Verunreinigungen, auch nicht von der Lösung her, befinden. Als Temperaturkoeffizienten stellten die Verfasser an Hand ihrer Versuche mit MangaII-chlorid 1,24% für jeden Grad bei 30^0 fest. Die

[1]) Techn. Mitteilungen Krupp **2**, 59 (1939). — [2]) Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 498 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 134 (1936).

experimentell ermittelten Ergebnisse stimmten gut mit den an Hand der von Ilkovič entwickelten berechneten Formeln überein. Bezüglich der Auswertungsfehler sei auf das Auftreten besonderer Störungsformen in Gestalt eines Maximums in der Schaulinienform hingewiesen. Durch Zusatz von Kolloiden aller Art lassen sich diese Erscheinungen unterdrücken, jedoch beeinflussen diese Kolloide die Wellenhöhe, weshalb deren Konzentration — die Verfasser verwendeten 0,5 *ccm* 0.5%ige Gelatinelösung für 10 *ccm* Analysenlösung — stets genau denselben Wert haben muß. Beim Ausmessen der Wellenhöhe gab unter den im Schrifttum angegebenen Verfahren dasjenige die kleinsten Fehler, bei dem durch die drei Schaulinienstücke (Grundstrom, Anstieg, Diffusionsstrom) je eine Gerade gelegt wird; als Wellenhöhe wird der Höhenunterschied der beiden Schnittpunkte der Geraden angenommen. Wegen des nicht unbeträchtlichen Einflusses der Quellfähigkeit des polarographischen Papieres soll für genaue Arbeiten nur solches mit Millimetereinteilung Verwendung finden. Durch die Beseitigung der Fehlerquellen und genaues Einhalten der als optimal erkannten Arbeitsbedingungen läßt sich die Höhe der polarographischen Wellen auf mindestens 2% genau wiedergeben. Darüber hinaus war es aber erforderlich, auch in chemischer Beziehung die günstigsten Bedingungen für eine polarographische Aufnahme der wichtigsten Legierungsbestandteile der Stähle zu finden. Die schon in der Literatur angegebenen Methoden konnten für die Stahlanalyse nur teilweise ohne weiteres herangezogen werden. Für Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadin und Molybdän lagen schon solche Angaben vor; von den Verfassern neu aufgenommen ist die polarographische Welle des Wolframs.

Bei der Herstellung der zu untersuchenden Lösungen ist auf verschiedene Schwierigkeiten zu achten. So ist z. B. die Manganwelle in saurer Lösung nicht auswertbar, da sie mit der Wasserstoffwelle zusammenfällt; die alkalische Lösung neigt bei Gegenwart von Komplexbildnern zu Mangansuperoxydbildung. Deshalb eignet sich für die Aufnahme des Mangans die neutrale Lösung am besten.

Das Sulfat eignet sich deshalb weniger gut als das Chlorid, weil man als Grundlösung Alkali- bzw. Erdalkalisalze verwendet und man das Eisen in der Stahlanalyse der Einfachheit wegen gern durch Erdalkalicarbonat vom Mangan trennt. Erdalkalien kommen aber in sulfathaltiger Lösung wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht in Frage. Die aus nitrathaltiger Lösung aufgenommenen Wellen des Mangans zeigen einen „schlechten" oberen Haltepunkt. Ohne Abscheidung des Eisens läßt sich Mangan im Stahl nicht aufnehmen, da dessen Welle vor der des Mangans liegt und im Verhältnis zu dieser sehr groß ist. Zusatz von Gelatine fördert eine gute Ausbildung des oberen Haltepunktes. Die Abscheidungsspannung beträgt — 1,66 Volt. Permanganat läßt sich für polarographische Aufnahmen wegen der Reaktion mit dem Bodenquecksilber nicht verwenden.

Für die Bestimmung des Nickels ist das Vorliegen in ammoniakalischer Lösung aus verschiedenen Gründen das Gegebene; in saurer Lösung fällt seine Welle wie die des Mangans mit der vom Wasserstoff zusammen und man erhält die Summe beider. Aus neutraler Lösung erhält man eine

zu langgezogene Welle mit undeutlichen Haltepunkten. Da in ammoniakalischer, noch deutlicher in pyridinalkalischer Lösung Nickel und Kobalt zwei getrennte und gut ausgebildete Wellen ergeben, können die beiden Metalle nebeneinander gemessen werden. Noch steiler als die aus ammoniakalischer Lösung ist die Welle des Nickels, wenn es als Cyankomplexverbindung vorliegt; diese Form wählten die Verfasser deshalb für die Bestimmung des Nickels im Stahl. Bezüglich der Polarisationsspannungen ist anzugeben, daß das Metall aus ammoniakalischer Lösung bei — 1,04 Volt, aus cyankalischer Lösung bei — 0,82 Volt abgeschieden wird. Wenn sehr verdünnte Nickellösungen vorliegen, empfiehlt es sich, den Sauerstoff aus der Lösung durch Wasserstoff zu verdrängen, wodurch der Anfang der Welle deutlicher wird.

Ähnlich wie beim Nickel liegen die Verhältnisse beim Kobalt; da bei diesem die Cyanidkomplexwelle jedoch gegenüber der aus ammoniakalischer Lösung keine Vorteile bietet, arbeitet man nicht mit der erstgenannten. Die Abscheidungsspannung beträgt — 1,26 Volt aus der ammoniakalischen Lösung.

Da das Kobalt in der ammoniakalischen Lösung dreiwertig ist, die Hauptstufe aber die Reduktion des zweiwertigen Kobalts zum Metall darstellt, erhält man vor derselben, bei 0 Volt, noch einen Stromanstieg, der aber nur undeutlich als ausgeprägte Welle erkennbar ist. Da weder Nickel noch Kobalt in Gegenwart von Eisen aufnehmbar ist, wird dieses vorher, wie schon beim Mangan angegeben, am besten durch Erdalkalicarbonate abgeschieden.

Unter den Metallen der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems zeichnet sich besonders das Chrom dadurch aus, daß man von seinem Sesquichlorid in neutraler Lösung zwei aufeinanderfolgende, deutlich ausgeprägte Wellen erhält; es handelt sich dabei zunächst um die Reduktion zum zweiwertigen Ion und dann um die zum Metall. Die Abscheidungspotentiale liegen bei — 1,34 und — 1,70 Volt. Da die zweite Welle an sich schon doppelt so hoch ist wie die erste und weil in saurer Lösung die zweite Welle auch noch mit der Wasserstoffwelle zusammenfällt, erhält man bei dieser einen besonders langgestreckten Verlauf. Für die Bestimmung im Stahl ist die Aufnahme in neutraler Lösung wegen der Schwierigkeit, daraus eine eisenfreie, genau definierte Chromchloridlösung herzustellen, nicht angängig. Empfehlenswert ist deshalb die Abscheidung aus alkalischer Lösung, die in Natronlauge bei — 1,10 Volt erfolgt, um so mehr als beim Aufschluß des Stahles mit Natriumsuperoxyd sich eine Abscheidung des Eisens und die Oxydation des Chroms zur sechswertigen Stufe von selbst ergibt. Als Grundlösung dient Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxyd.

Vanadin, Wolfram und Molybdän stören, wie durch Versuche erwiesen wurde, nicht, trotzdem sie bei dem empfohlenen Verfahren in der Lösung bleiben. Molybdän ergibt, wie von den Verfassern erneut bestätigt wurde, in alkalischer und auch in neutraler Lösung keine polarographische Welle, wohl aber in saurer. Außer der schon bekannten in milchsaurer Lösung gibt aber das Molybdän in 1:1 verdünnter Schwefel-

säure eine gut auswertbare Welle bei einem Potential von — 0,30 Volt. Eine in konzentrierter salzsaurer Lösung mit sechswertigem Molybdän bei 0,0 Volt beobachtete Stromstufe erwies sich als nicht vom Molybdän herrührend. Die zur polarographischen Aufnahme des Molybdäns erforderliche Abtrennung vom Eisen nehmen die Verfasser in der von E. Schäfer[1]) beschriebenen Weise mittels Natriumsulfids vor.

Ähnlich wie Molybdän verhält sich Wolfram bei der polarographischen Aufnahme; auch dieses liefert in alkalischer oder neutraler Lösung keine Welle, wohl aber in saurer. Sowohl aus zugleich als Grundlösung dienender konzentrierter Salzsäure als auch aus schwach salzsaurer phosphathaltiger Lösung erhält man Wellen; die konzentriert salzsaure Lösung eignet sich jedoch besser als die schwach salzsaure. Das Abscheidungspotential liegt dann bei — 0,46 Volt. In Stählen usw. muß das Eisen entfernt werden, während geringe Mengen davon nicht erheblich stören, sondern die Wellenhöhe nur um einen geringen konstanten Betrag erhöhen. Die ebenfalls in salzsaurer Lösung auftretende Molybdänwelle stört wegen ihres Abstandes von der Wolframwelle nicht.

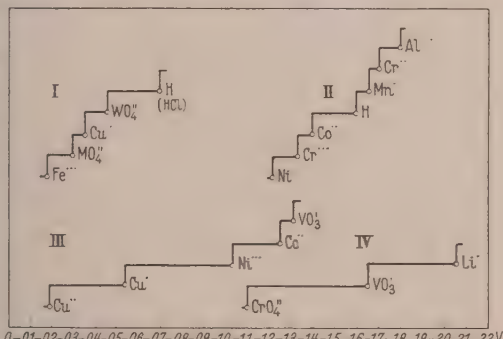


Abb. 51.
Abscheidungspotentiale der Legierungsbestandteile. I aus saurer, II aus neutraler, III aus ammoniakalischer und IV aus alkalischer Lösung.

Vanadin zeigt in polarographischer Beziehung große Ähnlichkeit mit Chrom insofern, als es sowohl aus alkalischer und ammoniakalischer als auch aus saurer Lösung deutlich ausgeprägte Wellen ergibt; nur ist der obere Haltepunkt in den meisten Fällen nicht scharf genug; am besten ist er noch in Lithiumhydroxydlösung, sofern man alkalische Lösungen verwendet, zu erkennen. Das Abscheidungspotential liegt kurz vor dem der Alkalimetalle bei — 1,66 Volt. Sehr gut ausgeprägt sind dagegen beide Haltepunkte in ammoniakalischer Lösung, in der die Abscheidung bei — 1,32 Volt erfolgt. Die notwendige Abtrennung des Eisens erfolgt am besten mit Natronlauge, wobei auf Vollständigkeit der vorhergehenden Oxydation besonders zu achten ist.

Aus den zahlreichen, besonders die Wellenformen und -größen zeigenden Abbildungen und Schaubildern ist für eine allgemeine Übersicht von Bedeutung eine graphische Darstellung der Abscheidungspotentiale der Legierungsbestandteile, die in Abb. 51 wiedergegeben wird. Hinsichtlich der Beschreibung der einzelnen Arbeitsverfahren muß auf

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 297 (1937/38); vgl. diese Ztschrft. **116**, 241 (1939).

die Originalarbeit hingewiesen werden. Zur Feststellung der Prozentgehalte der einzelnen Legierungsbestandteile dienen Eichschaubilder, die teils mit Stählen von bekannter Zusammensetzung, teils mit synthetisch hergestellten Stahllösungen aufgestellt wurden.

Zur polarographischen Bestimmung des Eisens selbst schlagen A. M. Dymow, T. D. Kubyschkina und N. S. Poliektowa[1]) vor, diese in alkalischer Citronen- oder Weinsäurelösung vorzunehmen, da sie in saurer Lösung sehr stark von der Säurestufe der Lösung abhängig ist; ein von anderer Seite vorgeschlagenes Verfahren, bei einem p_H-Wert von 5—6 zu arbeiten, wird als zu unbequem abgelehnt. Als unterste Grenze für die polarographische Eisenbestimmung geben die Verfasser $5—10^{-6}$ *g/ccm* an.

Zur Vorbereitung einer solchen polarographischen Eisenbestimmung in Erzen und Schlacken löst Ju. S. Ljalikow[2]) 0,1 *g* Erz oder 0,5 *g* Schlacke in 15—20 *ccm* Salzsäure, oxydiert mit Kaliumchlorat und entfernt durch Kochen das Chlor. Die in einen 100 *ccm*-Kolben gebrachte Lösung wird abgekühlt und mit Citronensäure und Ammoniak im Überschuß versetzt. Man füllt auf 100 *ccm* auf und entnimmt einen Teil der Lösung für die Messung; vorhandene Kieselsäure bleibt unberücksichtigt. Als Fehler werden für eine Hochofenschlacke mit 1% Eisen, entsprechend 5 *mg* bei der genannten Einwage, 0,05% absoluter oder 10% relativer Fehler angegeben; bei Martinschlacke mit 50% Eisen (50 *mg*) 0,1% absoluter bzw. 1% relativer Fehler und für Eisenerz mit 50% Eisengehalt (50 *mg* in der Einwage) 0,5 bzw. 1%.

A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. S. W. Souci, unter Mitwirkung von F. Fischler und H. Thies, Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. Zweiter Teil: Ausführung qualitativer Analysen. Zweite umgearbeitete und vervollständigte Auflage. XII, 128 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1941. Preis brosch. RM. 5.40.

Dem ersten Teil dieser Anleitung[3]), der in die qualitative Analyse einführt, ist der zweite rasch gefolgt. Er behandelt die Ausführung qualitativer Analysen und gliedert sich in vier Abschnitte, die den Abschnitten des ersten Teils vollkommen entsprechen, bringt also nach einer Einführung und allgemeinen Arbeitsregeln zunächst einen Analysengang für die im Abschnitt I des ersten Teils behandelten Stoffe. Hieran schließt sich ein Analysengang für die in den Abschnitten I und II behandelten Stoffe. Dann folgen ein Analysengang für die Abschnitte I, II und III und ein Analysengang für sämtliche Abschnitte. In diesem

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 147 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1822 (1938). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 395 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1011 (1939). — [3]) Vgl. diese Ztschft. **123**, 23 (1942).

werden alle in dem ersten Teil behandelten Stoffe berücksichtigt (Gang einer Gesamtanalyse). Ein Reagenzienverzeichnis findet sich am Schluß dieses zweiten Teils der Anleitung. Die große Unterrichtserfahrung der Verfasser ist auch diesem zweiten Teil zugute gekommen, der sich dem ersten Teil würdig anreiht. Auf das Erscheinen des dritten Teils darf man gespannt sein.

E. Merck, Ausgewählte oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod. 41 Seiten. Verlag Chemie, Berlin 1941. Preis kart. RM. 1.50.

Im Hinblick auf die Kriegsverhältnisse ist die Einsparung von Jod von Bedeutung. Überall da, wo jodometrische Verfahren durch chlorometrische, bromometrische oder cerimetrische Methoden ersetzt werden können, sollte dies geschehen. Die Firma E. Merck, Darmstadt, hat in dem vorliegenden Büchlein nun eine Reihe von Methoden zusammengestellt, die im Hinblick auf die Jodersparung empfohlen werden.

R. Fresenius.

Eine neue Tüpfelreaktion zur Bestimmung von Titan im Anschluß an ein von L. Moser, K. Neumayer und K. Winter[1]) vorgeschlagenes Verfahren wurde von M. W. Gaptschenko und O. G. Scheinziss[2]) ausgearbeitet. Zur Ausführung der Reaktion tränkt man Filtrierpapier mit 10%iger wäßriger Tanninlösung und bringt 1 Tropfen einer 20%igen wäßrigen Lösung von Antipyrin sowie 1 Tropfen der Probe darauf. Die Farbintensität des dabei entstehenden roten Fleckes hängt vom Titangehalt ab. Auf diese Weise können in 1 Tropfen (0,05 *ccm*) noch 0,2 γ Titan nachgewiesen werden. In neutraler oder schwach saurer Lösung geben aber auch andere Ionen mit den genannten Reagenzien Farbreaktionen. So erzeugt EisenIII einen roten, blaugesäumten Fleck. Uranylsalze geben braune und Vanadinsäuresalze blaue Färbungen, die jedoch durch Abtupfen mit Schwefelsäure (1:4) leicht entfernt werden können, während die von Titan herrührende Färbung beständig ist. Molybdän gibt allerdings eine braungrüne Färbung, die gegen Schwefelsäure unempfindlich ist und daher stört. Nach Angabe der Verfasser läßt sich Titan in einer Konzentration von 1:20000 neben allen Metallen mit Ausnahme von Molybdän, selbst bei 30fachem Überschuß derselben, erfolgreich nachweisen. Titanhaltige Minerale (Rutil, Titaneisenerz, Lehm mit Titangehalten von 0,5—1%) werden nach feinem Pulvern mit der 6fachen Menge Kaliumhydrogensulfat im Platintiegel aufgeschlossen. Nach Aufnehmen der Schmelze in Schwefelsäure (1:4) wird dann wie beschrieben auf Titan geprüft. Edith Kroupa.

Über die Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silicatmineralien liegt von M. Shioiri und S. Mitui[3]) eine ausführliche Arbeit vor. Die Methode gründet sich auf das von J. P. Cooke[4]) angegebene Makroverfahren und ermöglicht eine exakte Bestimmung in

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 213 (1933). — [2]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, (69) 1427 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1169 (1938). — [3]) Mikrochim. Acta **3**, 291 (1938). — [4]) Vgl. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis. S. 782 (1929).

5—30 *mg* Probematerial. Der dafür konstruierte Apparat zeigt eine Zersetzungsvorrichtung aus gewöhnlichem Geräteglas[1]), die über einen Dreiweghahn mit einem Kippschen Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure und einem Dampfentwickler in Verbindung steht. Die in der Abb. 52 wiedergegebene Zersetzungsvorrichtung besteht aus dem Zersetzungsraum **R**, der mit dem aufgeschliffenen Deckel **F** verschlossen wird, auf dessen konzentrischen offenen Ansatz der sich capillar verjüngende Aufsatz **E** ebenfalls mit Schliff aufgesetzt wird. An den Zersetzungsraum ist unten die Schaumkugel **G** angeschmolzen, die durch Schlauchverbindungen mit dem Dreiweghahn **H** und mit der Capillare **D** in Verbindung steht. Im Zersetzungsraum **R** befindet sich ein Einsatz **T** aus Platindraht, in den das die Probe enthaltende Platintiegelchen mit umgebogenem Rand (13 *mm* Durchmesser, 10 *mm* Höhe, 1.3 *ccm* Inhalt) eingehängt werden kann. Die Capillare **D** taucht in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, wodurch das Kondenswasser störungsfrei abfließt und ein CO_2 einwandfreier Luftabschluß erreicht wird. Beim Füllen des Kipp-Apparates muß auf vollständige Ent- H_2O lüftung geachtet werden[2]). Das Kohlendioxyd wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit gesättigter Kupfersulfatlösung (Entfernung von Schwefelwasserstoffspuren) gewaschen. An die zweite Waschflasche schließt sich durch Schlauchverbindung ein T-Rohr an, das einerseits direkt mit dem Dreiweghahn verbindet, andererseits zum Dampfentwickler führt. Schlauchstücke mit Quetschhähnen ermöglichen die Absperrung der Leitungen zwischen Waschflasche und Dreiweghahn bzw. Dampfentwickler. Als Dampfentwicklungsapparat dient ein 1 *l*-Rundkolben mit Steigrohr, Nachfülltrichter (Abschluß durch Knicken der Schlauchverbindung), Einleitungscapillare für Kohlendioxyd und Ableitungsrohr für den Wasserdampf.

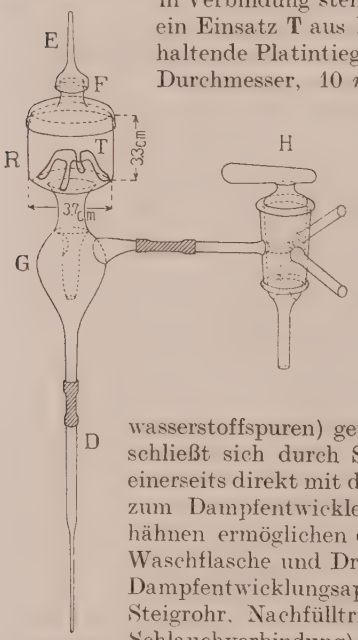


Abb. 52.

Zur Durchführung des Aufschlusses verbindet man den Dreiweghahn **H** mit der direkten Kohlendioxydzuleitung, richtet den Nachfülltrichter des Dampfentwicklers durch Einhängen an einem an dem Steigrohr befestigten Haken auf und öffnet den Hahn am Kippschen Apparat sowie die beiden Quetschhähne an der Kohlendioxydleitung. Nach kurzem Durchleiten von CO_2 schließt man den Quetschhahn an der direkten Verbindung Kupfersulfatwaschflasche-Dreiweghahn und bringt

[1]) Bei den für den Mikroaufschluß zur Verwendung kommenden geringen Flußsäuremengen bleibt die Apparatur, obgleich sie angegriffen wird, längere Zeit verwendbar. — [2]) Vgl. F. Pregl-H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 88 (1935).

das Wasser im Dampfentwicklungskolben unter dauerndem Einleiten von Kohlendioxyd zum Kochen, wobei der Dampf teils durch die untere Öffnung des Dreiweghahnes (Abb. 52, S. 360), teils durch den Nachfülltrichter entweicht. Nach einiger Zeit wird der Trichter ausgehängt und so diese Öffnung durch Knicken des Schlauches verschlossen. Während der beschriebenen Operationen hat man je nach dem zu erwartenden EisenII-gehalt 5—30 *mg* Mineralpulver mit Hilfe einer Mikrowaage in das Platintiegelchen eingewogen und mit 0,2 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1·3) unter Umschwenken gut durchfeuchtet. Man versetzt neuerlich mit der gleichen Menge Schwefelsäure und setzt anschließend das Tiegelchen sorgfältig in den Platinständer des Zersetzungsraumes ein. Nach Aufsetzen des Deckels **F** und des Capillaraufsatzes **E** öffnet man wieder den Quetschhahn an der direkten Kohlendioxydzuleitung und füllt so die Zersetzungsvorrichtung mit Kohlendioxyd, das durch **E** und **D** austritt. Nach 3 Min. langem Durchleiten hebt man **E** ab und bringt durch die zentrale Öffnung des Deckels **F** mittels eines Silberröhrchens von 9 *cm* Länge und 3 *mm* Durchmesser, das etwa 3 *cm* tief durch das Loch eingeschoben wird, 10 Tropfen (etwa 0,3 *ccm*) reinster Flußsäure zur Substanz in das Tiegelchen. Jetzt verbindet man durch Umstellen des Hahnes mit dem Wasserdampferzeuger, verschließt sofort, um unnötige CO_2-Verluste zu vermeiden, den Quetschhahn der direkten Kohlendioxydzuleitung und zersetzt etwa 30 Min. im Wasserdampfstrom (Testversuche ergaben bei 15—60 Min. dauerndem Aufschluß richtige Resultate). Ein Umrühren des Tiegelinhaltes während dieser Zeit ist überflüssig! Der Quetschhahn der Kohlendioxydzuleitung wird nun wieder geöffnet, wodurch das Kohlendioxyd durch den Hahn **H** nach unten ausströmt. Nach einigen Augenblicken schaltet man den Hahn auf Kohlendioxyd um und läßt 3 Min. im luftfreien Kohlendioxydstrom erkalten. Das Tiegelchen wird dann herausgehoben (Platinspitzenpinzette) und in einen etwa 20 *ccm* fassenden Porzellantiegel eingebracht, der 0,3 *g* gepulverte Borsäure und 7 *ccm* verdünnte, vorher mit Borsäure gesättigte Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 40 Vol. Wasser) enthält. Man titriert sofort mit 0,02 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung, wobei 1 *ccm* der Permanganatlösung 1,437 *mg* FeO entspricht. Die an AmmoniumeisenII-sulfat ausgeführten Testversuche beweisen, daß bei dem beschriebenen Verfahren keine Oxydation zu befürchten ist. Ein der Flußsäure entsprechender Blindwert wurde ermittelt und als Korrektur in Rechnung gesetzt (je 0,3 *ccm* HF 0,024 *ccm* 0,02 n-Permanganat). Silicatminerale und Gesteine wurden mäßig fein zerkleinert, durch ein Platindrahtnetz wiederholt gesiebt, schließlich im Achatmörser 5 Min. unter Alkohol zerrieben und an der Luft getrocknet. Der Aufschluß von Augit gelang jedoch auch ohne Behandlung im Achatmörser. Die Verfasser halten in dieser Hinsicht weitere Versuche an anderen Materialien für notwendig. Beim Aufschluß von Olivin wurden der Einwage, um ein Festkleben der Substanz zu vermeiden, 10—15 *mg* reines Quarzpulver zugemischt (Bergkrystall wird nach Zerkleinern und Absieben mit heißer konz. Salzsäure behandelt und unter

Abdekantieren der feinsten Partikelchen erst wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet). Die Übereinstimmung der auf diese Weise durchgeführten Analysen verschiedener Materialien mit den nach dem Makroverfahren von Cooke erhaltenen Werten ist durchweg befriedigend. Natürlich wirkt ebenso wie bei dem Makroverfahren ein Gehalt der Probe an Sulfid, Vanadin und organischer Substanz störend. Edith Kroupa.

Eine Sulfattitration unter Verwendung von Tetraoxychinon (tetrahydroxyquinone) als Indikator, die zur Halbmikromethode ausgearbeitet werden konnte, wird von W. A. Peabody und R. S. Fisher[1]) beschrieben. Die Titration eignet sich zur Sulfatbestimmung in gefärbten und organische Substanz enthaltenden Proben und wird unter Verwendung einer Halbmikrobürette, die aus einer Kochschen Pipette mit einem 50 *ccm* fassenden Vorratsbehälter und einem 2 *ccm* fassenden, in 0,01 *ccm* geteilten Meßrohr besteht, durchgeführt. Der Indikator wird durch Lösen von etwa 150 *mg* des Tetraoxychinonpräparates (TH Q. Betz) in 1 *ccm* destilliertem Wasser und Verdünnen mit 2 *ccm* 2-Methoxyäthanol bereitet und ist 18 Stdn. haltbar. Die 0,1 n-Bariumchloridlösung wird vorteilhaft gegen eine 0,1 n-Lösung von Schwefelsäure oder Sulfat eingestellt, deren Gehalt gravimetrisch bestimmt worden ist. Die Titerstellung, durch deren Beschreibung auch schon der Arbeitsgang der Titration gegeben ist, erfolgt in der Weise, daß genau 1 *ccm* der 0,1 n-Schwefelsäurelösung in ein 50 *ccm*-Becherglas gebracht und mit 0,1 n-Natriumhydroxyd neutralisiert wird. Nach Zugabe von 2 *ccm* Äthylalkohol[2]) wird aus der Bürette Bariumchloridlösung zugesetzt, bis der Neutralpunkt fast erreicht ist (der Verbrauch wird vorher berechnet bzw. bei Titration der unbekannten Probe durch eine orientierende Bestimmung annähernd festgelegt). Von da ab wird nach Zusatz von je 0,01 *ccm* mit einem dünnen Glasstab eine kleine Probe der gut durchgerührten Lösung auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tröpfchen der Indikatorlösung zusammengebracht. Der Endpunkt ist erreicht, wenn beim Tüpfeln ein fast unmittelbarer Umschlag nach Rosa auftritt. Unter diesen Umständen ergibt sich ein Blindwert von 0,01 bis 0,02 *ccm*. Wenn der Endpunkt annähernd bekannt ist, werden von der insgesamt etwa 5 *ccm* betragenden Lösung nur 3—5 Tröpfchen zum Tüpfeln entnommen. Bei reinen Sulfatlösungen ergibt sich übrigens sowohl bei Zusatz des Indikators zur Lösung als auch beim Tüpfeln der gleiche Wert. Die genauesten Resultate werden offensichtlich durch Verdünnen der Probe bis zur Erreichung sehr ähnlicher Volumen- und Sulfatkonzentrationsverhältnisse wie bei der Titerstellung der Bariumchloridlösung erhalten. Die Anwesenheit von Phosphat-Ion in Mengen über 0,006% (60 p. p. m.) stört die Bestimmung. Edith Kroupa.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 651 (1938). — [2]) Der Zusatz von Alkohol erscheint auf Grund einiger mit Ammoniumsulfat gemachter Versuche bei Titrationen dieser Art entbehrlich.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von
R. Fresenius. Elisabeth Egenolf.

Literatur. E. Clar. Aromatische Kohlenwasserstoffe (Polycyclische Systeme). XVI. 324 Seiten mit 58 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1941. Preis brosch. RM. 36.—.

Als zweiter Band[1]) der von H. Bredereck und Eugen Müller herausgegebenen Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen" ist das vorliegende Buch erschienen, das die aromatischen Kohlenwasserstoffe behandelt. Nach einer kurzen Einleitung bringt der allgemeine Teil folgende Abschnitte: Die Nomenklatur der aromatischen Kohlenwasserstoffe — Vergleiche über Konstitution und Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe — Die quantenmechanische Behandlung der aromatischen C-C-Bindung — Ein Überblick über die Theorien — Cancerogene Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe — Allgemeine Darstellungsmethoden aromatischer Kohlenwasserstoffe. Er behandelt also die vergleichende Untersuchung der Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Theorien des aromatischen Bindungszustandes. Ein besonderer Abschnitt ist den cancerogenen Wirkungen gewidmet. Der besondere Teil gibt eine Darstellung der Eigenschaften der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe, ihrer Additions- und Substitutionsreaktionen, ihrer Homologen, der Oxydation und der biochemischen Eigenschaften. Hervorzuheben ist, daß die quantitativen Absorptionsspektren wiedergegeben werden.

Das interessante Buch wird nicht nur für den Organiker und Farbenchemiker, sondern auch für den Krebsforscher und den Physiker von Bedeutung sein.

J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie. Vierter Band. Dritte, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. XXVI, 1034 Seiten mit 12 Abbildungen. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1941. Preis geb. RM. 114.—.

Der umfangreiche vierte Band des bekannten Houbenschen Handbuchs[2]) behandelt die stickstoffhaltigen Gruppen; er bringt nachstehende Kapitel: Cyan-, Isocyan-, Oxycyan-, Thiocyan- und Selenocyangruppe (F. Hitzler) — Die Nitrosogruppe (F. Hitzler) — Die Nitrogruppe (J. Houben) — Aminogruppe und Iminogruppe (J. Houben) — Tertiäre Amine und Ringbasen (Walter Fischer) — Aminosäuren (E. Pfankuch) — Diazo-, Azo-, Azoxy- und Hydrazogruppe (E. Pfankuch). Der vorliegende Band reiht sich würdig an die bereits erschienenen drei Bände der dritten Auflage an. Leider ist es dem verdienstvollen Herausgeber nicht vergönnt gewesen, das Erscheinen dieses Bandes zu erleben. Houbens langjährigem Mitarbeiter E. Pfankuch, der auch die Aminogruppe fertiggestellt hat, sind die Herausgeberarbeiten übertragen worden. Der Fortgang der Arbeiten ist also gesichert. Jeder Organiker, der das Handbuch benutzt,

[1]) 1. Band vgl. diese Ztschrft. **121**, 370 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 219 u. 414 (1925/26); **80**, 71 1930).

wird es lebhaft begrüßen, daß das Handbuch nach Houbens Tod in seinem Sinne fortgesetzt wird.

W. Steinkopf, Die Chemie des Thiophens. VIII, 232 Seiten mit einer Abbildung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis brosch. RM. 18.—.

Die vorliegende Monographie ist als Band 53 der von R. E. Liesegang herausgegebenen „Wissenschaftlichen Forschungsberichte" erschienen. Sie bringt in einer kurzen Einleitung die Geschichte der Entdeckung des Thiophens durch Viktor Meyer im Jahre 1888 und behandelt Konstitution, Nomenklatur, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Nachweis und Bestimmung des Thiophens. In den folgenden Abschnitten werden besprochen: Entfernung von Thiophen aus Benzol — Substitutionsregeln und Haftfestigkeit von Substituenten — Pharmakologisches und Toxikologisches. Der Hauptteil des Buches ist dann den Thiophenverbindungen und -abkömmlingen gewidmet sowie den kondensierten Systemen aus Thiophen- und carbocyclischen Kernen. Da seit dem Erscheinen von Viktor Meyers Monographie „Die Thiophengruppe" im Jahre 1894 auf dem Thiophengebiet sehr viel gearbeitet worden ist, wird das Erscheinen des Buches von vielen Organikern begrüßt werden, zumal der Verfasser sich jahrzehntelang Studien in der Thiophengruppe gewidmet hat.

L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 28. Auflage, bearbeitet von H. Wieland. XV, 435 Seiten mit 58 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941. Preis geb. RM. 12.—.

Die neue Auflage dieses unentbehrlichen Buches erscheint etwa ein Jahr nach der vorigen, die an dieser Stelle[1]) besprochen worden ist. Sie unterscheidet sich von ihr äußerlich, da auf Wunsch des Verlages versucht worden ist, die präparativen Vorschriften durch Anwendung verschiedener Drucktypen übersichtlicher zu machen. Sachliche Änderungen sind nach dem Vorwort kaum vorgenommen worden. Einer Empfehlung bedarf der Gattermann-Wieland nicht. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung von Stickstoff in komplexen Cyaniden von Schwermetallen bringen W. Je. Tischtschenko und A. M. Ssamssonija[2]) die Cyanide mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) bzw. Salzsäure (D 1,165, Verdünnung 1:4) in ein Rohr, das zugeschmolzen und 1 Stde. auf 270° C erhitzt wird. Die Verfasser haben verschiedene Cyanide analysiert und gute Ergebnisse erhalten. Elisabeth Egenolf.

Die Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen führt V. Dostál[3]) folgendermaßen aus. 5—10 *mg* Substanz werden mit Kaliumnitrat und Kalilauge in einem zugeschmolzenen Glasrohr von 15 *cm* Länge, 12 mm Durchmesser und 1 *mm* Wandstärke aufgeschlossen. Das Chlor wird nach Volhard bestimmt. Den Überschuß der vorgelegten

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **121**, 371 (1941). — [2]) Journ. Chim. appl. (russ.) **12**, 155 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2001 (1941). — [3]) Chem. Listy Vědu Průmysl **33**, 78 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2001 (1941).

0,01 n-Silbernitratlösung (salpetersaure, Eisenammoniumalaun enthaltende Lösung) titriert man mit 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung zurück. Elisabeth Egenolf.

Die schnelle quantitative Analyse eines Gemisches von aromatischen Kohlenwasserstoffen führt B. Ja. Sweschnikow[1]) mit Hilfe der Absorptionsspektren aus. Als Lichtquelle benutzt er eine Quecksilberlampe, zur Aufnahme des Spektrums einen Fluorescenzschirm. Auf diesem erscheinen Linien, die durch einen schwarzen Streifen in einen helleren und einen dunkleren Teil geteilt sind. Den helleren Teil schwächt man durch einen Photometerkeil auf die Stärke des dunkleren ab und bestimmt die Verschiebung des Keiles. Das Verfahren soll sich nicht nur zur Untersuchung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe, sondern auch zum Nachweis von Aromatenspuren als Verunreinigungen in Aliphaten, in Wasser und Luft und ferner zur Untersuchung des Verlaufs von Reaktionen unter Beteiligung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eignen. Elisabeth Egenolf.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Acridinverbindungen mit Methylenblau fällt A. Bollinger[2]) die betreffende Verbindung mit einer bekannten Menge 0,01 n-Pikrinsäurelösung und titriert den Überschuß an Pikrinsäure mit 0,001 n-Methylenblaulösung zurück. — Zur Bestimmung von 2,8-Diaminoacridin löst man 0,1 *g* Substanz in 30 *ccm* 0,5%-iger Essigsäure. Hat man Salze von 2,8-Diaminoacridin oder 2,8-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid zu bestimmen, so löst man 0,1—0,2 *g* Substanz in Wasser. Man gibt 55—100 *ccm* 0,01 n-Pikrinsäurelösung zu der Analysenlösung, verdünnt mit Wasser auf 200 *ccm* und stellt 1—4 Stdn. lang in den Eisschrank. Den entstandenen Pikratniederschlag filtriert man ab, versetzt 20 *ccm* des Filtrates im Scheidetrichter mit Chloroform und Calciumcarbonat und titriert mit 0,001 n-Methylenblaulösung. (Das Chloroform muß öfter erneuert werden.) Wenn die wäßrige Lösung schwach blau wird und kein blaues Pikrat mehr an das Chloroform abgibt, ist die Titration beendet.

Hat man eine Mischung des 2,8-Diaminoacridins mit seinem Sulfat zu analysieren, so fällt man das Sulfat mit Bariumchlorid aus, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Calciumcarbonat und arbeitet dann wie oben weiter. Bei der Bestimmung von Acriflavin (einer Mischung von 2,8-Diaminoacridin-Hydrochlorid und 2,8-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid) kann man die beiden Bestandteile mit Hilfe von Silberoxyd trennen. Man löst 0,5 *g* Acriflavin in 30 *ccm* Wasser, fällt mit Silberoxyd (aus 1 *g* Silbernitrat hergestellt), filtriert nach 5 Min. durch einen Filtertiegel und wäscht mit 5 *ccm* Wasser nach. Der Niederschlag enthält das 2,8-Diaminoacridin und wird in 50 *ccm* Essigsäure gelöst. Die Lösung versetzt man mit 80 *ccm* 0,01 n-Pikrinsäurelösung, füllt mit Wasser auf 250 *ccm* auf und titriert wie oben. Im Filtrat befindet sich das 2,8-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid, das ebenfalls in der beschriebenen Weise bestimmt wird. Elisabeth Egenolf.

[1]) Journ. Chim. appl. (russ.) **13**, 762 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2001 (1941). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **13**, 1 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2002 (1941).

Zur spektrophotometrischen Bestimmung geringer Mengen von organisch gebundenem Phosphor geben B. L. Horecker, T. S. Ma und Erwin Haas[1]) folgende Vorschrift. Man löst die Probe (2—10 *g* eines Enzympräparates, die 1—5 γ Phosphor enthalten) in 1 *ccm* 10 n-Schwefelsäure und 1 Tropfen Perhydrol und gibt 0,5 *ccm* 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung und 0,2 *ccm* einer Reagenslösung hinzu, die 0,25% 1, 2, 4-Aminonaphtholsäure, 15% Natriumhydrogensulfit und 0,5% Natriumsulfit enthält. Dann verdünnt man auf 5 *ccm*, erhitzt 20 Min. lang im Wasserbad, kühlt ab und mißt die Lichtabsorption im photoelektrischen Spektrophotometer. Als Vergleichslösungen werden entsprechend behandelte Lösungen benutzt, die 2, 4 und 6 γ Phosphor enthalten. Elisabeth Egenolf.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius. W. Herzog. Edith Kroupa.

Literatur. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Band 2: Die Untersuchung der metallischen Stoffe. XXI, 598 Seiten mit 91 Abbildungen. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1941. Preis geb. RM. 38.65.

Dem vor etwa zwei Jahren an dieser Stelle[2]) besprochenen ersten Band des Handbuchs für das Eisenhüttenlaboratorium, der die Untersuchung der nichtmetallischen Stoffe behandelt, ist nunmehr der zweite Band gefolgt, der der Untersuchung der metallischen Stoffe gewidmet ist. In dem ersten großen Abschnitt des zweiten Bandes wird die so wichtige Untersuchung von Eisen und Stahl in mustergültiger Weise abgehandelt. Der zweite große Abschnitt bringt eine vorzügliche Darstellung der Untersuchung von Ferrolegierungen und Zusatzmetallen. Hieran schließen sich Abschnitte über die Untersuchung von Hartmetallen und Ausgangsstoffen für die Hartmetallherstellung, über die Untersuchung von Metallen und Metallegierungen und über die Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse und Gase. Die neuen Untersuchungsverfahren behandeln die Abschnitte: Colorimetrische und photometrische Untersuchungen; die mikrochemische Analyse; chemische Emissions-Spektralanalyse; polarographische Untersuchungen. Kleine Abschnitte behandeln die qualitative Prüfung von Werkstücken mit Hilfe der Tüpfelanalyse und der Schleiffunkenprobe sowie die Bestimmung des Gewichts und der Schichtdicke von Metallauflagen auf Eisen als Grundmetall. Ausführungen über Aufgaben, Organisation und Anlage des Laboratoriums eines gemischten Eisenhüttenwerkes, die Atomgewichtstabelle 1941 und eine Tafel zur Berechnung der Analysen folgen. Den Schluß bildet eine Zusammenstellung der wichtigsten anorganischen

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **136**, 775 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1851 (1941). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **116**, 282 (1939).

Verbindungen mit der bisher üblichen Bezeichnung, ihrer Formel und der von der Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie[1]) (eingesetzt von der Internationalen Union für Chemie) empfohlenen neuen Benennung; diese Übersichtstafel soll die Einführung der neuen Bezeichnungen erleichtern.

Das Erscheinen des zweiten Bandes des Handbuchs für das Eisenhüttenlaboratorium ist sehr zu begrüßen. Ein Standardwerk der Eisenhüttenlaboratorien ist damit zum Abschluß gelangt. Dem Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute werden die vielen Benutzer des Buches Dank wissen für die geleistete wertvolle Arbeit.

F. Tödt, Messung und Verhütung der Metallkorrosion. XVI, 164 Seiten mit 55 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941. Preis geb. RM. 9.—.

In der von A. Thiel herausgegebenen Sammlung „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften" bringt F. Tödt in dem neuesten Band Richtlinien und ausgewählte Beispiele für die Messung und Verhütung der Metallkorrosion. Die Teilung in die beiden großen Abschnitte „Die Messung der Metallkorrosion" und „Die Verhütung der Metallkorrosion" ist zweckmäßig, obwohl sich eine Trennung der beiden Begriffe nicht immer durchführen läßt. Vielfach muß man ja die Korrosionsursache ermitteln, wenn man der Korrosion Einhalt gebieten will.

Alle Chemiker, die sich heute mit Korrosionsfragen zu beschäftigen haben, und das sind heute auch sehr viele analytische Chemiker, werden dem Verfasser für seine der Praxis dienende Arbeit Dank wissen.

E. Haselhoff, Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen als Werkstätten der agrikulturchemischen Forschung. 107 Seiten. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin-Zehlendorf 1941. Preis brosch. RM. 5.—.

Die deutschen landwirtschaftlichen Versuchsstationen haben neben ihrer Untersuchungstätigkeit, vielfach Kontrolle des Handels mit Dünge- und Futtermitteln, stets eine ganz wesentliche wissenschaftliche Arbeit geleistet, die auf Bodenkunde, Pflanzen- und Tierernährung gerichtet war. Dem im Jahre 1888 gegründeten Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche hat sich von Anfang an auch eine große Anzahl der Hochschulinstitute angeschlossen, die sich auf den genannten Gebieten betätigen. In der vorliegenden Schrift belegt der verdienstvolle frühere Leiter der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Kassel-Harleshausen, E. Haselhoff, diese allgemeinen Angaben mit einer überaus großen Zahl von Einzelangaben, die erkennen lassen, in welchem Umfange die Versuchsstationen in den Jahrzehnten ihres Bestehens grundlegend an der agrikulturchemischen Forschung mitgearbeitet haben. Die Entwicklung der Schrift ergibt sich aus den drei Arbeitsgebieten. Haselhoff hat mit dieser Schrift dem einstigen Verband deutscher landwirtschaftlicher Versuchsstationen, der mehr als 46 Jahre bestanden hat, ehe er in dem Verband Deutscher land-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **119**, 425 (1940).

wirtschaftlicher Untersuchungsanstalten aufging, ein Denkmal gesetzt und der Geschichte der Agrikulturchemie einen wesentlichen Dienst erwiesen. R. Fresenius.

Seifen, Waschmittel. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Fettsäuren in Seifen geben W. M. Smirnow und A. M. Kaschritzkaja[1]) an. Man stellt einen kleinen Scheidetrichter in Form eines Zylinders mit eingeschliffenem Deckel nach Art eines Wägegläschens her. Der Deckel trägt zum Anschluß an eine Saugpumpe ein Rohr mit Hahn. Man versetzt in dem offenen Gerät die Seifenprobe (5—7 *g*) mit 25 *ccm* einer warmen (50—60° C) Mischung aus 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 30 *ccm* 69%igem Alkohol und 65 *ccm* Wasser und erwärmt so lange im kochenden Wasserbad, bis eine glatte Trennung von Öl und Wasser erfolgt. Dann läßt man das Wasser ab und wäscht die Fettsäuren mit je 30 *ccm* heißem Wasser neutral gegen Methylorange, setzt dann den Deckel des Scheidetrichters auf und trocknet die Fettsäuren bei 120 bis 130° C im Thermostaten unter Absaugen des Wasserdampfes. — Eine Vergleichsanalyse verlief mittels dieses neuen Apparates sehr befriedigend. (Abweichung 0,1—0,3.)

Über den Nachweis der Ligninsulfosäure in Seifen und Waschmittelerzeugnissen berichtet A. Noll[2]). Nach Besprechung bisheriger Nachweise [thermische Zersetzung am Glühdraht (Spatelglühprobe), Fluorescenz im Quarzlicht, Fällungsreaktionen mit Anilin, β-Naphthylamin und Cinchonin] wurde eine große Reihe bisher für diesen Zweck nicht geprüfter organischer Basen untersucht, von denen man erwarten konnte, daß sie mit Ligninsulfosäure schwerlösliche Salze bzw. Fällungen geben könnten. — Als Versuchsobjekt diente eine Auflösung von 10 *g* einer gereinigten und auf 28° Bé eingedickten Sulfitablauge in 1 *l* destillierten Wassers. Diese Prüflösung setzt man bei Zimmertemperatur zu je 3 *ccm* der in Reagensgläsern befindlichen Reagenzien aus einer Bürette tropfenweise unter Umschütteln zu. Da nun zwecks Feststellung der Reaktionsschärfe der Gehalt an Ligninsulfosäure in der Prüflösung bzw. in jedem Tropfen derselben bekannt sein muß, es jedoch bisher eine exakte quantitative Bestimmungsmethode für Ligninsulfosäure als solche nicht gibt, so legt man der Berechnung die leicht quantitativ bestimmbare gerbende Substanz (Hautpulveraufnahme) zugrunde und spricht sie als Ligninsulfosäure an. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird in γ ausgedrückt. Der Verfasser gibt nun eine Tabelle der Reagenzien, beginnend mit Trypaflavin (3-6-Dimethyl-10-methylacridiniumchlorid) mit der Empfindlichkeit von 126 γ und schließend mit Parafuchsin mit der Empfindlichkeit von 126 γ. Recht empfindlich ist das schon bisher benutzte β-Naphthylamin mit der Empfindlichkeit 378 γ, während das ebenfalls bisher benutzte Cinchonin erst in weitem Abstand bei 882 γ Empfindlichkeit verzeichnet ist. Der Niederschlag mit Trypaflavin ist intensiv gelb, sehr voluminös und deshalb scharf erkennbar. Andere Acridine, Pyronine, Azine und Oxazine sind zwar auch sehr reaktions-

[1]) Öl- und Fett-Ind. (russ.) **14**, Nr. 2, 24 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1891 (1939). — [2]) Seifensieder-Ztg. **65**, 35 (1938).

fähig, jedoch sind die Lösungen so dunkel, daß ihre Verwendung keinen Vorteil bietet. Die Empfindlichkeitsgrenze für Trypaflavin ist bei 63 γ noch mit dem bloßen Auge, bei 32 γ noch mit der Lupe erkennbar. — Der Verfasser stellt noch Vergleiche dieser Probe mit der Glühgeruchsprobe an: Man versetzt in einem kleinen Porzellantiegel je 3 *ccm* destilliertes Wasser mit je 1 Tropfen ganz verdünnter Lösungen einer gereinigten Ablauge und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Man erhitzt dann den so vorbereiteten Tiegel vorsichtig über der Bunsenflamme und läßt die Grenze der Wahrnehmbarkeit des mercaptanartigen Geruchs durch verschiedene Personen feststellen. Die Geruchsreaktion ist bei 32 γ noch deutlich, bei 16 γ noch eben, bei 8 γ nicht mehr wahrnehmbar, mithin ist die Geruchsreaktion der Fällungsreaktion noch weit überlegen. — Die Fluorescenzprobe mit der Quarzlampe wurde ebenfalls mit der Fällungsreaktion verglichen. Um Fehler zu vermeiden, wurden Leerversuche gemacht und Gläser, die für sich schon Fluorescenzerscheinungen zeigten, ausgeschieden. Die Versuche mit stufenweise fortschreitenden Verdünnungen einer geprüften Ablauge zeigten, daß die Fluorescenz bei einem Gehalt von 126 γ noch deutlich violett, bei 63 γ schwachviolett und bei 32 γ nicht mehr erkennbar war, daß also der Grenzwert bei 63 γ und einer Verdünnung von 1:48000 liegt und mithin die Fluorescenzreaktion nicht empfindlicher ist als die Fällungsreaktion. — Der Verfasser dehnt den Nachweis der Ligninsulfosäure auf Seifen aus. In einer sulfitablaugehaltigen Schmierseife trennt er zunächst auf übliche Weise die Fettsäuren mittels Salzsäure ab, neutralisiert das Sauerwasser mit Natronlauge, dampft etwas ein und filtriert. Man setzt dann dieses Filtrat tropfenweise bis zur wahrnehmbaren Fällung zu obigen Reagenzienlösungen zu. Auch hierfür erwies sich das Trypaflavin und das gerade halb so empfindliche Thioflavin T (p-Aminophenyltoluthiazol-trimethylammoniumchlorid, gereinigt) als an der Spitze stehend. — Analog verfährt man mit festen Seifen.

Bestimmung der Ligninsulfosäure neben Seifen und synthetischen Waschmitteln: Letztere enthalten häufig Sulfogruppen, die die gleichen Fällungsreaktionen geben wie die Ligninsulfosäure, daher also abgetrennt werden müssen. Ebenso sind etwaige Fettalkohole, Fettsäureamide usw. abzutrennen. *Verfahren:* Man erwärmt eine Probe des getrockneten und gepulverten Materials (flüssige Waschmittel sind vorher einzudampfen) mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure (1:3) unter häufigem Umschütteln auf etwa 100° C und beläßt einige Zeit bei dieser Temperatur, vermeidet aber dabei das Kochen. Es scheiden sich die von Seifen herrührenden Fettsäuren, ferner die aus alkylierten aromatischen Sulfonaten (Nekalen usw.) freiwerdenden Sulfosäuren sowie auch die aus Fettalkoholsulfonaten und ähnlichen freiwerdenden Sulfosäuren zunächst ölig ab. Weiter scheiden sich etwa vorhandene oder durch Zersetzung von Sulfonaten gebildete Fettalkohole sowie Fettsäureamide usw. ebenfalls ab. Man läßt auf Eis erkalten und filtriert von dem erstarrten Kuchen ab. Im Filtrat findet sich auf diese Weise nicht abscheidbare Ligninsulfosäure vor. Man neutralisiert das Filtrat mit Natronlauge,

dampft zur Trockne ein, entfernt restliche Fettspuren und Spuren synthetischer Sulfonate usw. durch Extraktion mit 96%igem Alkohol und trocknet. Mit dem Trockenrückstand kann man dann die Glühdrahtprobe, oder mit einer wäßrigen Lösung die Fällungsreaktionen sowie die Fluorescenzprobe ausführen.

Zur Bestimmung des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali von Seifen, Seifenpulver, Crèmes und ähnlichen Produkten gibt R. Strauß[1]) einen Beitrag. Entgegen früheren Vorschriften, deren Nachteile beschrieben werden, dampft man das Sauerwasser von der Fettsäure-Abscheidung für sich, also ohne Zusatz von Überchlorsäure, zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand im Porzellanschälchen auf dem Asbestdrahtnetz weiter; die organische Substanz verkohlt. Wenn keine Zersetzungsprodukte mehr als Dämpfe entweichen, laugt man den durch Kohle schwarz gefärbten Rückstand mit Wasser aus, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhält, die frei von organischer Substanz ist und beim Erhitzen einen farblosen Rückstand liefert. Man löst in Wasser, setzt Überchlorsäure zu, verdampft bis zum Verschwinden der Überchlorsäuredämpfe und behandelt weiter nach Vorschrift. Zum Auswaschen des Kaliumperchlorats ist nach dem Verfasser kein absoluter Alkohol nötig; es genügt reiner Sprit von 95 Vol.-% Alkohol; zum Auswaschen mit Alkohol ist auch ein Zusatz von 0,1—0,2% Überchlorsäure nicht unbedingt nötig; er birgt nur die Gefahr in sich, daß geringe Mengen von Säure im Filter bleiben, die beim Trocknen ein teilweises Verkohlen des Filters verursachen, was dann eine Änderung des Filtergewichtes zur Folge hat.

Zur schnellen Untersuchung von seifehaltigem Shampoonpulver gibt G. A. Rosenberger[2]) Prüfungsvorschriften an, die zur Orientierung und Betriebskontrolle bequem und ausreichend sein sollen.

Qualitative Prüfung. a) Löslichkeit in heißem Wasser: Es ist zu beachten, ob ein unlöslicher Rückstand verbleibt, und es sind Geruch und Farbe zu prüfen. b) Löslichkeit in heißem 95%igem Alkohol: Glatte Löslichkeit zeigt an, daß das Produkt nur aus gepulverter Seife besteht; Alkoholunlösliches läßt anorganische Zusätze wie Borax, Perborat, Hydrogencarbonate usw. vermuten. c) Prüfung auf Kohlendioxyd (Carbonate, Hydrogencarbonate): Aufbrausen mit verdünnter Salzsäure. Nachweis von Carbonat neben Hydrogencarbonat: Eine Probe des Shampoons befeuchtet man mit 70%igem Sprit und setzt einige Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung zu. Sofortige Rotfärbung zeigt Soda neben etwa vorhandenem Hydrogencarbonat an. Hydrogencarbonat allein oder im Gemisch mit Borax und Seife wird dabei nur blaß rosa gefärbt. Pottasche kommt wegen ihrer wasseranziehenden Eigenschaft nur selten als Zusatz vor. d) Prüfung auf Borate (Borax neben Perborat): *α*) Man verascht eine Probe im Porzellantiegel, befeuchtet die Asche mit destilliertem Wasser, tropft vorsichtig etwas konz. Schwefelsäure hinzu, gießt einige Kubikzentimeter reines Methanol zu, zündet an und beobachtet die grüne Flammenfärbung, bei geringen Mengen den

[1]) Seifensieder-Ztg. **65**, 429 (1938). — [2]) Seifensieder-Ztg. **65**, 118 (1938).

grünen Flammensaum. β) Man löst etwas von der Asche in verdünnter Salzsäure, befeuchtet mit der salzsauren Lösung einen Streifen Curcumapapier (Merck) und trocknet bei 100° C im Trockenschrank: Rotfärbung des Curcumapapiers; durch Befeuchten mit 10%igem Ammoniak geht die Färbung in Blauschwarz über. e) Prüfung auf Sauerstoff und Perborat: Man verrührt 1—2 *g* des zu untersuchenden Shampoons mit etwa 25 *ccm* destillierten Wassers, erwärmt gelinde, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Abscheidung der Fettsäuren vollzogen ist, und filtriert rasch durch ein doppeltes Faltenfilter in zwei Reagensgläser. Man überschichtet eine Probe der wäßrigen, nunmehr fettfreien Flüssigkeit mit 2 *ccm* Äther, tropft vorsichtig einige Tropfen einer sehr verdünnten Kaliumdichromatlösung hinzu, schüttelt um und erkennt an einer Blaufärbung der Ätherschicht die Anwesenheit von wirksamem Sauerstoff. Eine andere Probe versetzt man mit einigen Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Das sofortige Verschwinden der violetten Färbung deutet auf Anwesenheit von wirksamem Sauerstoff hin.

Quantitative Prüfung. a) Bestimmung des Gesamtfettgehaltes: Man wägt 10 *g* des zu untersuchenden Shampoons ab, löst in einem Becherglas in wenig Wasser, füllt die heiße Seifenlösung mittels eines Trichterrohres quantitativ in eine von K. Heber[1]) verbesserte Lühringbürette und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 3), stellt dann die Bürette in ein kochendes Wasserbad und füllt mit heißem Wasser soweit auf, daß die Fettschicht in den erweiterten Teil der Bürette steigt, läßt sie sich in Ruhe klären, gießt noch heißes Wasser zu, so daß ein deutliches Ablesen der Fettsäule möglich ist, und rechnet die gefundene Anzahl Kubikzentimeter mit dem spezifischen Gewicht der betreffenden Fettsäuren um; man kann das spezifische Gewicht bei 99° C im Durchschnitt ohne groben Fehler mit 0,84 annehmen. b) Bestimmung des an Fettsäure gebundenen Alkalis: Man löst 20 *g* Shampoon in einem Becherglas in destilliertem Wasser unter Erwärmen auf, scheidet die Fettsäuren mit verdünnter Salzsäure ab, bedeckt das Glas mit einem Uhrglas und erwärmt langsam (nicht über 60° C) auf dem Wasserbad so lange, bis die Fettsäuren ganz klar oben schwimmen, führt den Becherglasinhalt in einen Scheidetrichter über, läßt das Säurewasser ab und wäscht alsdann mit reinem Wasser die Fettsäuren aus, bis es nicht mehr sauer reagiert (Methylorange), zieht darauf das Wasser völlig ab, läßt die Fettsäuren in ein dünnwandiges Reagensglas ab (etwa $^3/_4$ voll) und hängt dieses in ein Wasserbad (nicht über 50° C) ein. Nach 2 Stdn. klären sich die Fettsäuren vollständig und sind nun ganz wasserfrei. Man bestimmt dann in 0,5—1,0 *g* dieser Fettsäuren, die man in ein Becherglas einwägt, die Verseifungszahl, indem man 50 *ccm* reinen, neutralen Alkohol zufügt und mit 0,1 n-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Aus der Verseifungszahl errechnet man das an Fettsäuren gebundene Alkali als NaOH.

Die Berechnung der reinen Seife geschieht aus dem gefundenen

[1]) Ztschrft. Deutsch. Öl- u. Fett-Ind. **41**, 729 (1921); durch Chem. Zentrbl. **93**, II, 1062 (1922).

Alkalimetallrest und den Gesamtfettsäuren, und die so gefundene Reinseife wird auf handelsübliche 98%ige Seife mit 90% Fettsäuren umgerechnet. d) Bestimmung des Gesamtalkalis: Man löst 1 *g* des zu untersuchenden Shampoons in destilliertem Wasser auf, setzt Methylorange zu und titriert mit 0,5 n-Salzsäure bis zum Umschlag in Orange. e) Bestimmung des Alkalicarbonates: Man bestimmt das Kohlendioxyd direkt im Geißlerschen Apparat und rechnet den gefundenen Wert auf Natriumhydrogencarbonat um. f) Bestimmung von Perborat und Borax nebeneinader: Man wägt in einen tarierten Erlenmeyerkolben genau 5 *g* des zu untersuchenden Shampoons ab, löst in 150 *ccm* destilliertem Wasser unter Erwärmen auf höchstens 30° C auf und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) zu bis zur stark sauren Reaktion (mit Methylorange als Indikator prüfen!); man verbraucht etwa 4,5 *ccm* der Säure. Man filtriert durch ein trockenes doppeltes Faltenfilter in einen 500 *ccm* fassenden Meßkolben, wäscht das Filter dreimal mit kaltem destillierten Wasser aus, neutralisiert die Lösung genau mit 0,5 n-Kalilauge und füllt zur Marke auf. Das Filtrat ist klar, die Fettsäuren bleiben auf dem Filter. 50 *ccm* des klaren Filtrats, entsprechend 0,5 *g* des Shampoons, versetzt man mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) und titriert mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, woraus sich der Perboratgehalt errechnet.

Bestimmung von Borax: 100 *ccm* des neutralen Filtrates, entsprechend 1,0 *g* Shampoon, kocht man etwa 5 Min., um Kohlendioxyd zu entfernen, läßt abkühlen, versetzt mit 35 *g* neutralem Glycerin (DABVI) und 15 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung und titriert mit 0,5 n-Kalilauge auf bleibende Rotfärbung. Aus dem Titer errechnet sich der Gehalt an Perborat und Borax zusammen; zieht man davon den für Perborat allein gefundenen Titer ab, so erhält man den Titer für Borax. Dabei muß die bei der Titration von Borax unter Verwendung von Phenolphthalein gefundene Anzahl Kubikzentimeter 0,5 n-Lauge durch 2 dividiert werden. K. Fresenius.

Leder, Gerberei. Einen Beitrag zur Bestimmung des Chromoxydgehaltes von Chromleder geben H. Herfeld und R. Schubert[1]). Da die bisher üblichen Verfahren darauf beruhen, daß man das Chromat jodometrisch bestimmt, haben die Kriegsverhältnisse die Notwendigkeit ergeben, Bestimmungsmethoden auszuarbeiten, bei denen Jod oder Jodverbindungen nicht benötigt werden. Die Verfasser haben aus diesem Grund drei Aufschluß- und fünf Chrombestimmungsverfahren an Chromledern mit ganz unterschiedlichem Chromgehalt untersucht.

A. Aufschlüsse: 1. Aufschluß mit Oxydationsgemisch,
2. Aufschluß mit Überchlorsäure,
3. Aufschluß mit Oxalsäure.

B. Verfahren zur Bestimmung des Chroms:
1. Jodometrische Bestimmung,
2. Bestimmung mit Permanganat und EisenII-ammoniumsulfat,

[1]) Collegium 1940, S. 194.

3. Bestimmung mit EisenII-ammoniumsulfat,
4. Bestimmung mit Permanganat und EisenII-sulfat.
5. colorimetrische Bestimmung in Form von Trioxalatochromisäure.

(Genaue Beschreibung der Verfahren siehe am Schluß des Berichtes.)

Nach den Untersuchungen der Verfasser hat sich der Aufschluß des Leders durch Schmelzen der Asche mit dem angeführten Oxydationsgemisch und anschließenden Chrombestimmungen nach den Verfahren B 1—4 am besten bewährt, wobei die Verfahren B 2—4 der jodometrischen Bestimmung B 1 hinsichtlich Schnelligkeit der Durchführung, Einfachheit der Handhabung und Zuverlässigkeit gleichgesetzt werden können. Der Aufschluß des Leders mit Überchlorsäure hat sich demgegenüber als ungünstig erwiesen, und ebenso kann die colorimetrische Bestimmung des Chroms in Form der Trioxalatochromisäure den erstgenannten Bestimmungsmethoden nicht gleichgesetzt werden.

A. Aufschlüsse.

1. Aufschluß mit Oxydationsgemisch. 5 *g* Chromleder werden verascht; die Asche wird nach dem Abkühlen mit einer genügenden Menge Oxydationsgemisch (5 Gewichtsteile Natriumcarbonat, 3 Gewichtsteile Kaliumcarbonat und 2 Gewichtsteile Kaliumchlorat) sorgfältig durchgemischt und nun zweckmäßig vor dem Gebläse geschmolzen, bis sämtliches Chrom in die Chromatform übergeführt ist und eine klare orangerote Schmelze vorliegt ($^1/_2$—$^3/_4$ Stde.). Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze in Wasser, filtriert etwa vorhandene unlösliche Bestandteile (z. B. Eisenhydroxyd) ab und füllt das Volumen auf 250 *ccm* auf. 25 *ccm* entsprechen 0,5 *g* Leder.

2. Aufschluß mit Überchlorsäure. 2 *g* Chromleder übergießt man mit 15 *ccm* einer Mischung aus 2 Raumteilen Überchlorsäure (70 bis 72%ig) und einem Raumteil konz. Schwefelsäure, setzt 5 *ccm* konz. Salpetersäure zu und erhitzt das Ganze in einem geeigneten Kölbchen, möglichst mit langem Hals, mit kleiner Flamme auf 185—205° C, bis die Ledersubstanz völlig zerstört und die grüne Farbe rasch nach Orange umgeschlagen ist, wozu eine Zeitspanne von insgesamt etwa 30 Min. benötigt wird. Es darf nie so hoch erhitzt werden, daß stärkere weiße Dämpfe an der Kolbenöffnung auftreten. Nach dem Farbumschlag wird die Lösung nur noch einige Minuten erhitzt und dann rasch durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser abgekühlt. Dieses rasche Abkühlen ist einerseits zum Erhalten einwandfreier Werte unbedingt erforderlich, um eine teilweise Reduktion des Chromats bei langsamem Abkühlen zu vermeiden, andererseits aber praktisch nur in Quarzkolben durchführbar, da Glaskolben hierbei zumeist springen. Nach kurzem Abkühlen (etwa 5 Min.) wird die Lösung mit 30—40 *ccm* Wasser verdünnt, noch einige Minuten aufgekocht, um alles Chlor aus der Lösung zu vertreiben, auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 1 *ccm* 85%iger Phosphorsäure versetzt und auf 200 *ccm* aufgefüllt. 25 *ccm* entsprechen 0,25 *g* Leder.

3. Aufschluß mit Oxalsäure. 3 *g* Chromleder werden mit 5 *g* Oxalsäure und etwa 50 *ccm* Wasser $^1/_4$ Stde. gekocht, mit etwas Kaolin

versetzt, erneut aufgekocht, abgekühlt, filtriert und unter Auswaschen des Filters auf 100 *ccm* aufgefüllt. Bei dieser Arbeitsweise (Methode 3a) wird indessen in vielen Fällen die Hautsubstanz auch nach Verlängerung der Kochdauer nicht vollständig zerstört, manche Aufschlüsse lassen sich überhaupt nicht filtrieren und ergeben kein klares Filtrat. Bessere Aufschlußergebnisse werden erhalten, wenn außer Oxalsäure auch Salpetersäure zugesetzt wird. Es werden hierbei (Methode 3b) 3 *g* Chromleder mit 5 *g* Oxalsäure, 5 *ccm* konz. Salpetersäure und 50 *ccm* Wasser $\cdot$ ¼ Stde. gekocht, die Lösung wird mit Kaolin versetzt, aufgekocht, filtriert und unter Auswaschen des Filters auf 100 *ccm* aufgefüllt. Bei dieser Arbeitsweise wird das Leder schneller und besser zerstört, die Lösungen filtrieren schneller und werden klarer.

B. Bestimmungen des Chroms.

1. Jodometrische Bestimmung. 25 *ccm* der nach dem Aufschlußverfahren A 1 oder A 2 erhaltenen Chromatlösung werden in einer Stöpselflasche mit 100 *ccm* Wasser verdünnt und mit 10 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, mit 10 *ccm* 10%iger Jodkaliumlösung versetzt und 10 Min. im Dunkeln stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lösung mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bis zu schwach weingelber Färbung titriert, mit etwa 5 *ccm* 2%iger Stärkelösung versetzt und bis zum Verschwinden der blauen Farbe weitertitriert. 1 *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,00253 *g* Cr_2O_3.

2. Bestimmung mit Permanganat und EisenII-ammoniumsulfat. 25 *ccm* Ferroammoniumsulfatlösung [40 *g* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6\,H_2O$ in 1 Liter destilliertem Wasser, das 15 *g* konz. Schwefelsäure enthält] werden mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure nochmals angesäuert und kalt mit 0,1 n-Permanganatlösung auf deutlich Rot titriert. Der Permanganatverbrauch der EisenII-ammoniumsulfatlösung ändert sich mit der Zeit und ist daher vor jeder Bestimmungsreihe erneut festzustellen. In einem zweiten Versuch werden 25 *ccm* der gleichen EisenII-ammoniumsulfatlösung mit 25 *ccm* der nach dem Aufschlußverfahren A 1 oder A 2 erhaltenen Chromatlösung und mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und nach Umschütteln mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert, bis der rein grüne Ton der Lösung nach Grau umschlägt. Der Umschlag ist am besten bei Vornahme der Titration in Porzellanschalen zu erkennen. Die Titration ist möglichst rasch vorzunehmen, da die EisenII-ammoniumsulfatlösung sich an der Luft oxydiert. Die Differenz der beiden Titrationen gibt die dem Chrom entsprechende Menge Permanganat an. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 0,00253 *g* Cr_2O_3.

3. Bestimmung mit EisenII-ammoniumsulfat. 25 *ccm* der nach den Aufschlußverfahren A 1 oder A 2 erhaltenen Chromatlösung werden mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure angesäuert, mit 100 *ccm* Wasser, 2—3 *ccm* Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und 2 Tropfen Diphenylaminlösung (1 *g* Diphenylamin pro anal. in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure) versetzt und mit 0,1 n-EisenII-ammoniumsulfatlösung (39,213 *g* EisenII-ammoniumsulfat pro anal. *l*) titriert, wobei die Farbe von Schmutziggrün über Tiefblau nach Hellgrün umschlägt. Die 0,1 n-EisenII-ammonium-

sulfatlösung wird gegen 0,1 n-Permanganatlösung oder reinstes Dichromat eingestellt: die Einstellung muß wegen der Veränderlichkeit der Titerlösung vor jeder Bestimmungsreihe wiederholt werden. 1 *ccm* 0,1 n-$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lösung entspricht 0,00253 *g* Cr_2O_3.

4. Bestimmung mit Permanganat und EisenII-sulfat. 25 *ccm* der nach den Aufschlußverfahren A 1 oder A 2 erhaltenen Chromatlösung werden mit 100 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt; dann werden 25 *ccm* etwa 0,1 n-EisenII-sulfatlösung (28,5 *g* kryst. EisenII-sulfat und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure/Liter Wasser) und 2—3 Tropfen 0,025 n-Ferroinlösung (o-Phenanthrolinhydrochlorid + EisenII-sulfat. Merck) zugegeben und mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert, bis Farbumschlag von Rosa nach Hellgrün eintritt. Der Umschlag ist am besten bei Vornahme der Titration in Porzellanschalen zu erkennen. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ohne Zusatz von Chromatlösung durchgeführt, der infolge der Unbeständigkeit des EisenII-sulfats bei jeder Versuchsreihe wiederholt werden muß. Die Differenz der beiden Titrationen gibt die dem Chrom entsprechende Menge Permanganat an. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 0,00253 *g* Cr_2O_3.

5. Colorimetrische Bestimmung in Form von Trioxalatochromisäure. Die nach A 3 erhaltenen Lösungen, die das Chrom in Form von Oxalatokomplexen enthalten, werden durch colorimetrischen Vergleich mit einer Vergleichskonzentrationsreihe von Chromoxalatlösungen bekannter Konzentration, die durch Einwirkung von überschüssiger Oxalsäure auf Dichromatlösung und entsprechende Verdünnung hergestellt worden waren, hinsichtlich des Chromgehalts ausgewertet. Der Vergleich erfolgt in genau kalibrierten Reagensgläsern gleichen Fassungsvermögens und gleicher Dicke.

Mit dem gleichen Problem befaßt sich A. Küntzel[1]) in einem Beitrag: Maßanalytische Chrombestimmung ohne Jod. Er bespricht die Chrombestimmungsmethoden mit Hilfe von Cerisulfatlösung als Titrationslösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator. Die Chrombestimmung erstreckt sich auf zwei Möglichkeiten.

1. Ersetzen der Kaliumpermanganatlösung durch Cerisulfat bei gleichzeitiger Verwendung von Ferroin als Indikator in Verbesserung der Methode (Vagda-Kalender, 3. Aufl., S. 145, 1932).

2. Ersetzen des Diphenylamins durch Ferroin.

Die Analysenlösung, die 6wertiges Chrom enthält, wird bei einem Volumen von 100 *ccm* mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure (bzw. 20 *ccm* konz. Salzsäure), ferner mit 2—3 Tropfen 0,025 m-Ferroinlösung versetzt und mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung titriert, bis die intensiv rote Farbe des Ferroins bestehen bleibt. Der Umschlag erfolgt von Grün nach Rot und ist sehr scharf. Bemerkt sei, daß eine Titration in der anderen Richtung langsam ausgeführt werden muß, da in diesem Fall der Umschlag nicht augenblicklich eintritt. Es ist also zweckmäßig, vorsichtig auf den Endpunkt hin zu titrieren und eine Rücktitration eines etwaigen EisenII-

[1]) Collegium 1940, S. 200.

sulfatüberschusses zu vermeiden. 1 *ccm* 0,1 n-EisenII-sulfatlösung entspricht 0,00173 *g* Cr.

Die EisenII-sulfatlösung wird durch Lösen von 28,5 *g* kryst. EisenII-sulfat pro anal. in 100 *ccm* Wasser, die mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt sind, gelöst. Nach der vollständigen Auflösung des Salzes wird auf 1 Liter verdünnt. Die Lösung wird gegen eine eingestellte 0,1 n-Cerisulfat- bzw. 0,1 n-Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von Ferroinlösung als Indikator eingestellt.

Die Abnutzungsprüfung von Leder mit dem Untertitel: Einfacher Apparat zur vergleichenden Bestimmung der Widerstandskraft von Leder und Lederaustauschwerkstoffen gegen Abnutzung beschreiben F. Stather und H. Herfeld[1]). Sie führen zuerst die Namen der Konstrukteure der für diese Zwecke bereits vorhandenen Prüfungsapparate an und beschreiben dann den von ihnen konstruierten Apparat zur vergleichenden Bestimmung der Widerstandskraft von Leder und Lederaustauschwerkstoffen gegen Abnutzung. Als reibende Fläche des Abreibeapparates dient eine mittelgrobe und mittelharte Siliciumcarbid-(Carborundum)-Scheibe (Körnung 36, Härte O/P der Norton-Skala) von 400 *mm* Durchmesser und 50 *mm* Breite. Zahl der Umdrehungen je Minute 20 bis 22. Zur Prüfung verwendet man rechteckige Proben von 4 × 4 *cm* Fläche, die zunächst 24 Stdn. in einen Raum mit 65% relativer Luftfeuchtigkeit bei einer Temperatur von 17—23° C gelagert, genau gewogen und dann von der Narbenseite aus der reibenden Wirkung der konstant rotierenden Carborundumscheibe ausgesetzt werden. Die Einspannvorrichtung wird dann mit einem aufgelegten Gewicht so belastet, daß die Prüfungsprobe mit einem Druck von etwa 0,35 *kg* je Quadratzentimeter Fläche auf die Carborundumscheibe aufgedrückt wird. Der Abrieb wird so lange fortgesetzt, bis mindestens $^2/_3$ der Gesamtdicke erreicht sind. Nach Beendigung wird nochmals 24 Stdn. bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit eingelegt, der erzielte Gewichtsverlust ermittelt und daraus der prozentuale Gewichtsverlust bei 100 Umdrehungen errechnet. Zur Berechnung wird eine einheitliche Dicke der Proben von 5 *mm* vorgeschlagen.

Bei Lederaustauschwerkstoffen muß noch die Prüfung im feuchten Zustand vorgenommen werden. Zu diesem Zweck werden die vorher nach der Lagerung bei 65% relativer Feuchtigkeit gewogenen Proben zunächst 24 Stdn. in Wasser eingelegt und dann der reibenden Wirkung der Scheibe ausgesetzt, die gleichzeitig mit Wasser berieselt wird. Nach Beendigung wird getrocknet, wieder 24 Stdn. bei relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und gewogen. (Bei Leder ist diese Prüfung wegen des Auswaschverlustes nicht möglich.) Die bei dieser Methode ermittelten Abnutzungskoeffizienten für Sohl- und Vacheleder sind bei 1—4 als günstig, bei 6—8 als normal beurteilt worden. Vorher ausgewaschene Leder sind bis 7 als günstig, 10—12 als normal zu bezeichnen.

Austauschwerkstoffe für Laufsohlen sollten bei Prüfung in trockenem Zustand nicht über 8—10, in feuchtem Zustand nicht über 15 aufweisen.

[1]) Collegium 1939, S. 1.

Zeichnung und genaue Beschreibung des Apparates finden sich im Original.

Selen als Katalysator beim Kjeldahlaufschluß von Leder benutzt Dorothy Jordan-Lloyd[1]). Durch die Verwendung eines Selen-Quecksilbersulfat-Katalysators beim Lederaufschluß wird die Aufschlußzeit bis auf $^1/_4$ der Zeit, die bei Verwendung von Kupfersulfat als Katalysator benötigt wird, herabgesetzt, ohne daß dabei ein Stickstoffverlust eintritt. Wahrscheinlich erhält man sogar mit dem Selenkatalysator noch genauere Werte als mit dem Kupfersulfatkatalysator.

A. M. Schljafirner[2]) schlägt die Verwendung von Dichloräthan zur Extraktion der Fettsubstanzen im Leder vor. Es wurden vergleichende Versuche mit den bei der Fettextraktion aus Leder im allgemeinen benutzten Lösungsmitteln Äther, Petroläther, Chloroform und Dichloräthan durchgeführt. Hierbei zeigte es sich, daß die beiden letztgenannten Lösungsmittel die größte (und zwar annähernd die gleiche) Fettmenge extrahieren. Die Vorteile des Dichloräthans gegenüber Chloroform beruhen auf seinem höheren Siedepunkt.

Eine Schnellmethode zur Feuchtigkeitsbestimmung in der Blöße beschreiben S. S. Rubailo und R. I. Kassperskaja[3]). Eine 5 *g*-Probe wird in einem 100 *ccm*-Gefäß mit 15—20 *g* Sonnenblumenöl (auf 190—200° C vorgewärmt und abgekühlt) von bekanntem Gewicht eingetragen, während 4—5 Min. auf 165° gebracht, 3 Min. bei dieser Temperatur gehalten und rasch abgekühlt; der Wassergehalt wird aus dem Gewichtsunterschied vor und nach der Destillation errechnet. Die Abweichung der Analysenergebnisse gegenüber den nach üblichen Verfahren erzielbaren beträgt 0,08—0,18%, die Versuchsdauer aber nur 30—40 Min. Das Öl kann nach einer Erhitzung auf obige Temperatur erneut benutzt werden.

Über ein abgeändertes Verfahren zur Kontrolle der Farbe von Gerbstoffen mit animalisiertem Gewebe (Tessan) berichtet A. Gansser[4]). In Abänderung des bekannten Verfahrens mit Tessan benutzt der Verfasser zur Farbtiefebestimmung von Gerbstoffösungen neuerdings nur 1 *cm* lange Abschnitte, die sich leichter handhaben lassen und gleichmäßigere Färbungen geben. Als einen weiteren Vorteil kann man auf die früher notwendige Probegerbung mit tierischer Haut verzichten. (Näheres im Original.)

Über die quantitative Analyse von Mischungen aus starken und schwachen Säuren sowie Puffer- und Neutralsalzen berichtet W. F. Barker[5]) in dem 3. Teil seiner Untersuchungen über die Ergebnisse der Leitfähigkeitstitration von E. C. Righellato und C. W.

---

[1]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 275 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1821 (1939). — [2]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **19**, Nr. 1, 27 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2120 (1940). — [3]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **19**, Nr. 1, 23 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2120 (1940). — [4]) Boll. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **15**, 194 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2780 (1937). — [5]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 92 (1938).

Davies[1]) sowie von C. W. Davies und R. F. Innes[2]). Die kritisch durchgeführten Versuche brachten ihn zu der Ansicht, daß die von Righellato und Davies berechneten Werte für die Konzentration der Puffersalze zu hoch sind. Ebenso kann daraus nur geschlossen werden, daß die untersuchten wäßrigen Auszüge von Sumachleder Puffersalze enthalten, während es sich bei Mimosaledern nicht feststellen ließ.

Bei den entsprechenden Untersuchungen über die Ergebnisse von Davies und Innes kommt der Verfasser zu der Überzeugung, daß die gefundenen Werte deutlicher ausgefallen wären, wenn bei den Titrationen größere Verdünnungen angewendet worden wären.

S. G. Shuttleworth[3]) beschreibt ausführlich eine konduktometrische Analyse von Chrombrühen und zwar von Brühen, die frei von organischen Säuren, Ammoniumsalzen und Thiosulfat sind. Diese konduktometrische Titrationsmethode dient zur Bestimmung von Chromgehalt, Basizitätsgrad und Neutralsalzgehalt in Chromchlorid- und Chromsulfatbrühen. Diese Bestimmungen können in viel kürzerer Zeit als nach den bisher für diese Zwecke gebräuchlichen Bestimmungsmethoden durchgeführt werden. W. Herzog.

Eine colorimetrische Mikrobestimmung für Bor wird von J. A. Naftel[4]) veröffentlicht. Das Verfahren ist aus der Methode von C. E. Cassal und H. Gerrans[5]) entwickelt, wobei die Beobachtung von F. A. Gooch[6]), daß Borsäure bei Gegenwart von genügend Calcium nicht flüchtig ist, verwertet wurde, und dient zur Ermittlung des löslichen Bors in Böden und Pflanzenmaterial. Zur Verwendung gelangen Pflanzenaschen- und Bodenextrakte, von denen ein 0,5—8 γ Bor enthaltender aliquoter Teil in einer Porzellanschale nach Versetzen mit 5 *ccm* oder mehr einer 0,1 n-Calciumhydroxyd-Suspension auf vollgeheiztem Wasserbad zur Trockne verdampft wird. Nun läßt man erkalten und kühlt gleichzeitig das Wasserbad auf 55^0 ($\pm 3^0$) ab. Der Rückstand wird mit 1 *ccm* einer an dem betreffenden Tag frisch bereiteten Mischung von 80 *ccm* gesättigter Oxalsäurelösung und 20 *ccm* konz. Salzsäure sowie mit 2 *ccm* eines 0,1%igen Curcumin- oder Turmeric-Extraktes in 95%igem Äthylalkohol[7]) versetzt und durch entsprechendes Schwenken der Schale vollständig benetzt. Man verdampft bei 55^0 zur Trockne und beläßt weitere 30 Min. bei dieser Temperatur. Den erkalteten Rückstand versetzt man mit 95%igem Äthylalkohol (an dieser Stelle kann auch 50%iger Alkohol verwendet werden, wenn man die Färbungen innerhalb 1 Stde. auswertet), filtriert oder zentrifugiert mit 1500 Umdrehungen je Minute und wäscht sorgfältig mit Alkohol. Nach Auffüllen auf ein bestimmtes

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 284 (1934). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **16**, 564 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1557 (1933). — [3]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **24**, 115 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 445 (1940). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 407 (1939). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 457 (1906). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **26**, 364 (1887). — [7]) Die Lösungen werden durch 4—6stündiges Extrahieren unter gelegentlichem Schütteln und nachfolgende Filtration täglich frisch bereitet.

Volumen (z. B. 25 *ccm*) wird die Lösung im Colorimeter mit ebenso erhaltenen Standardlösungen entsprechenden Gehaltes verglichen. Zweckmäßig legt man sich mit Hilfe der Testversuche unter Verwendung eines photoelektrischen Colorimeters eine Eichkurve an, da die Standardfärbungen nach etwa 2—3stündigem Stehen abblassen. Anläßlich der Überprüfung der Methode an Hand von Bodenproben wurden 10 *g* Material mit je 50 *ccm* Lösung auf 3 verschiedene Arten extrahiert, und zwar mit 0,1 n-Salzsäure, mit kochendem Wasser und mit Wasser unter Rückfluß. Die so ermittelten Werte für das jeweils lösliche Bor zeigten im allgemeinen gute Übereinstimmung der Parallelversuche. Von getrocknetem und zerriebenem Pflanzenmaterial wurde je 1 *g* verascht, der Rückstand mit 1 *ccm* n-Salzsäure aufgenommen und nach dem Filtrieren gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach Auffüllen des Filtrats auf 50 *ccm* konnten bei Parallelversuchen sehr befriedigende Resultate erhalten werden. Um festzustellen, wie weit die Methode durch andere Substanzen gestört wird, brachte man wäßrige Bodenextrakte zu bekannten Mengen an Standard-Borlösung und bestimmte die Summe. Nach diesen Versuchen scheint die Methode durch andere bei dem Verfahren möglicherweise anwesende Ionen nicht gestört zu werden. Zur Borbestimmung bei Gegenwart extrem großer, die Farbreaktion störender Mengen an wasserlöslichen Salzen empfiehlt sich eine Abtrennung der Borsäure auf dem üblichen Weg mit Methylalkohol. Schließlich muß noch bemerkt werden, daß durchweg borfreie Reagensgefäße verwendet werden müssen, da dem Glas sowohl durch Säuren als auch durch Basen Bor entzogen wird.

Edith Kroupa.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. E. Abderhalden, Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. Fünfte ergänzte Auflage. VIII, 88 Seiten mit 70 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Preis brosch. RM. 3.—.

Vor etwa einem Jahr ist an dieser Stelle[1]) die vierte Auflage dieser Anleitung besprochen worden. Die neue Auflage, die in so kurzer Zeit notwendig geworden ist, unterscheidet sich von der vorigen nur dadurch, daß sie durch Aufnahme der Darstellung eines Dipeptides ergänzt worden ist. Es genügt daher der Hinweis, daß die bewährte Anleitung wieder zu haben ist.

R. Fresenius.

Eine colorimetrische Bestimmung von Bleichromat mittels Diphenylcarbazids haben T. V. Letonoff und J. G. Reinhold[2]) zur Bestimmung von Blei in Blut, Geweben und Ausscheidungen ausgearbeitet. Man trocknet in einem Pyrexglasrohr 0,6 *ccm* bleifreie, heiß gesättigte Natriumoxalatlösung ein als Mittel gegen das Gerinnen von 22 *ccm* Blut. Wenn Blei auch im Serum gesucht wird, so sammelt man Blut ohne

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **121**, 232 (1941). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 280 (1940).

Mittel gegen das Koagulieren und läßt gerinnen. Man muß beim Sammeln der Proben eine Verunreinigung mit Blei vermeiden. Man mißt 10 *ccm* Blut (in dem vollkommen schwebend etwas ausgefälltes Oxalat enthalten ist) oder Serum in einer 30 *ccm*-Abdampfschale aus Quarz mit Ausguß, die 5 *ccm* bleifreies Wasser für das ganze Blut oder 5 *ccm* EisenIII-chlorid-Katalysator für das Serum enthält, dampft auf einer geheizten Platte unter allmählicher Temperatursteigerung, um die Gefahr des Schäumens und Spritzens zu vermindern, zur Trockne und bringt dann die Schale in einen elektrisch geheizten Muffelofen, heizt zuerst bei niederer Temperatur, bis das Material verkohlt ist, steigert die Temperatur auf 480—500° C und setzt das Erhitzen fort, bis die Veraschung vollendet ist. Nach dem Abkühlen gibt man 1 *ccm* konz. Salpetersäure (wenn viel Asche vorhanden ist, 2 *ccm*) zu, indem man die Schalenwände damit abwäscht. Man dampft dann vorsichtig auf heißer Platte zur Trockne, setzt die Schale wieder in den Ofen und setzt das Erhitzen fort, bis alle zurückgebliebene Kohle zerstört ist, was gewöhnlich in ½ Stde. geschehen ist. Man gibt dann in die abgekühlte Schale 5 *ccm* 20%ige Salzsäure, indem man die Wandungen damit abspült, verdampft vorsichtig bis auf etwa $^1/_3$ des Volumens auf einer mit Asbest bedeckten heißen Platte, vermeidet aber das Trockenwerden, kühlt ab, gibt 2 *ccm* 20%iger Natriumcitratlösung unter Abspülen der Schalenwände zu, ferner 1 Tropfen Phenolrotlösung, und gibt unter Umrühren mit einem Pyrexglasstab so lange konz. Ammoniak zu, bis der Indikator gerade rosa wird. Nun filtriert man durch ein Whatman-Filter Nr. 44 von 4,25 *cm* Durchmesser, wäscht, wie unten beschrieben wird, in ein 15 *ccm*-Zentrifugenrohr, das man nach der Fähigkeit, Niederschläge zurückzuhalten, ausgewählt hat, wäscht dann Schale und Filterpapier 4mal mit je 1 *ccm* 0,1 n-Ammoniak aus, gibt so lange 25%ige Essigsäure zu, bis der Indikator gerade orangegelb wird, vermeidet aber einen Überschuß (gewöhnlich genügen 1—3 Tropfen). Unter Benutzung einer eingeteilten Pipette gibt man dann genau 1 *ccm* einer Normalbleiacetatlösung hinzu, entsprechend 0,01 *mg* Blei, dann 1 *ccm* 40%ige Ammoniumacetatlösung, die man so zugibt, daß man etwaiges Material, das an den Rohrwandungen hängt, damit abspült. Sodann fügt man 1 *ccm* 30%ige Kaliumchromatlösung zu und mischt sorgfältig unter Umrühren, ohne aber die Rohrwandungen zu ritzen oder zu reiben. Man vermeidet auch das Spritzen der konz. Chromatlösung. Man bedeckt dann das Rohr und läßt über Nacht stehen, nimmt den Rührstab heraus, wäscht anhängendes Material mit etwa 3 *ccm* einer 0,4%igen Ammoniumacetatlösung in das Zentrifugierrohr ab, zentrifugiert 10 Min. lang bei etwa 2400 U/Min., gießt die überstehende Flüssigkeit ab, dreht das Rohr herum und läßt 5 Min. lang ablaufen. Man wischt dann etwa zurückgebliebene Flüssigkeit von der Rohrmündung ab, wäscht mit 10 *ccm* 0,4%iger Ammoniumacetatlösung, wobei man sorgfältig alle Teile der Innenfläche des Rohres abspült, schwemmt durch geschicktes Rühren den Niederschlag auf und wäscht den Rührstab wie zuvor ab. Nun zentrifugiert man 10 Min. lang, gießt ab und läßt 5 Min. lang ablaufen. Man wiederholt das Waschen mit

einer neuen Menge Ammoniumacetatlösung, zentrifugiert wieder und wischt nach 5 Min. langem Ablaufenlassen die Rohrmündung ab, setzt den Rührstab wieder ein und gibt 3 *ccm* 10%ige Salzsäure zu, wobei man den Rührstab und die Rohrwände damit abwäscht. Nun rührt man, bis der Niederschlag sich löst, gibt 10 *ccm* Diphenylcarbazidlösung zu, nimmt den Rührstab heraus, verkorkt und mischt durch Umkehren. Man läßt 10 Min. lang zur Farbentwicklung stehen. — Man mißt die Färbung in einem photoelektrischen Colorimeter (Grünfilter 540 $m\mu$) oder vergleicht im Colorimeter mit Normalbleichromatlösungen, die man mit Diphenylcarbazid wie folgt behandelt: Man gibt 3 *ccm* der auf Bleichromat zu untersuchenden Lösungen in Proberöhren, fügt 10 *ccm* Diphenylcarbazidlösung zu, mischt und läßt 10 Min. zur Farbentwicklung stehen. Die Farbe bleibt 1 Stde. oder länger bestehen: *mg* Blei in 100 *ccm* = $\left|\frac{S}{U} \times 0{,}03 \text{ (oder } 0{,}06) \times 0{,}5\right|$ — (Blindversuch), wobei S die Ablesung der Normallösung, U die Ablesung der unbekannten Probe ist und 0,03 und 0,06 der Konzentration von Blei in den Normallösungen 1 bzw. 2 entsprechen. Der Blindversuch schließt das zugesetzte nebst dem etwa in den Reagenzien aufgefundene Blei in sich. — Um das Blei im Blindversuch zu bestimmen, mißt man 5 *ccm* bleifreien Wassers oder 5 *ccm* EisenIII-chlorid-Katalysator und eine entsprechende Menge Koagulierungsmittel in eine Quarzschale, verdampft zur Trockne und verascht im elektrischen Ofen. Nach dem Erkalten fährt man fort wie bei der Blutuntersuchung. Ist einmal in den zur Bestimmung notwendigen Reagenzien der Bleigehalt bekannt, so kann man die Bleibestimmung im Blindversuch abkürzen, indem man diesen Teil des Verfahrens wegläßt und dafür ein Kontrollrohr einsetzt, das die Menge des zugegebenen und des in den übrigen Reagenzien vorhandenen Bleis enthält. — Um ein solches Kontrollrohr vorzubereiten, das auch jede Gruppe der Unbekannten in sich einschließt, mißt man 5 *ccm* bleifreien Wassers in ein 15 *ccm*-Zentrifugenrohr, setzt 1 Tropfen Phenolrot, 2 *ccm* 20%ige Natriumcitratlösung, 1 Tropfen 25%ige Essigsäure, genau 1 *ccm* Normalbleiacetatlösung, 1 *ccm* 40%ige Ammoniumacetatlösung und 1 *ccm* 30%ige Kaliumchromatlösung hinzu und behandelt der oben geschilderten Vorschrift entsprechend. Dem der zugegebenen Bleimenge entsprechenden Ergebnis hat man dann die in den Reagenzien nachgewiesene, im Blindversuch zugegebene Bleimenge zuzurechnen; dann zieht man diesen Wert von der in Muster und Reagenzien gefundenen Gesamtmenge ab. — Wenn es das analytische Verfahren erfordert, kann man das Natriumcitrat durch Citronensäure ersetzen, wobei man mit Ammoniak zu neutralisieren hat. Vor dem Weiterarbeiten hat man abzukühlen. Zur Untersuchung von Rückenmarksflüssigkeit verwendet man 10 *ccm*, wie für Blut vorgeschrieben. — Bleibestimmung in Urin: Man sammelt eine 24 Stdn.-Probe in einem mit Säure ausgewaschenen (am besten Pyrexglas-) Gefäß, das etwas Toluol als Konservierungsmittel enthält, gibt 5 *ccm* 20%ige Salzsäure zu und, nachdem man sich überzeugt hat, daß alle Niederschläge gelöst oder einheitlich aufgeschwemmt sind, nimmt man 15, 25, 35 oder

50 *ccm* der Probe, je nachdem die Harnmenge unter 600, zwischen 600 und 1200, zwischen 1200 und 1500 oder über 1500 *ccm* beträgt. Die genannten Volumina für die Muster lassen unhandliche Aschenmengen vermeiden. Man verdampft den Urin in einer Quarzschale zur Trockne, verascht und fährt fort wie bei der Blutprüfung, nur ersetzt man das Natriumcitrat durch 2 *ccm* 50%ige Citronensäurelösung. — Faeces: Man verascht 0,2 *g* eines gut gemischten Musters von getrockneten gepulverten Faeces, arbeitet wie bei Blut, nimmt aber auch 2 *ccm* 50%iger Citronensäurelösung an Stelle von Natriumcitrat. Wenn nötig kann man auch größere Mengen veraschen und mit Hilfe entsprechend größerer Reagenzienmengen lösen, zu bestimmtem Volumen auffüllen und entsprechende Raumteile, die den zu analysierenden Mengen gleichwertig sind, verwenden. — Gewebe: Man verascht eine Menge von 0,1—0,3 *g* des gut gemischten, zerhackten Gewebes, nachdem man es unter schwachem Erwärmen getrocknet hat. Die Analyse wird wie bei Blut ausgeführt. — Knochen: Man verascht 0,1 *g* und fährt fort wie bei Blut. Auch hier ersetzt man das Natriumcitrat durch 2 *ccm* 50%ige Citronensäure. Gefäßteile der Knochen behandelt man wie Gewebe. — Nahrungsmittel, Futtermittel usw.: Man verascht 1—2 *g* des gut gemischten, getrockneten und gemahlenen Materials, das man durch ein bewährtes Verfahren unter Vorsichtsmaßregeln gegen Verunreinigung zum Musterziehen vorbereitet hatte. Man ersetzt wieder das Natriumcitrat durch 2 *ccm* 50%ige Citronensäure; man kann auch hier, wie bei Faeces, größere Muster nehmen. — Wasser: Man dampft 1 *l* oder mehr ein und verascht den Rückstand; auch hier ersetzt man das Natriumcitrat durch 50%ige Citronensäure. K. Fresenius.

Über die chemischen und chemisch-physikalischen Grundlagen der colorimetrischen Mikrobestimmung der Phosphorsäure mit Hilfe der Molybdänblaureaktion liegt von V. Zambotti[1]) eine Arbeit vor, in der er nach einem Überblick über die gangbarsten Methoden zur Phosphorsäurebestimmung in biologischem Material zu dem Schluß gelangt, daß die Bestimmung als Molybdänblau wegen ihrer Empfindlichkeit besondere Vorteile bietet. Nach eingehender Erörterung der Theorie dieser Bestimmung geht der Verfasser auf die praktische Durchführung ein, wobei eine je nach dem Probematerial verschiedene Vorbehandlung erforderlich ist. Da die Reaktion durch organische Substanzen und Kieselsäure gestört wird, mineralisiert man durch Oxydation auf nassem Wege und trennt die Kieselsäure, wenn es sich nicht nur um Spuren handelt, wie bei Proben animalischen Ursprungs, durch Filtration ab. Die Substanz (2 *ccm* Blut, Milch, Harn usw.) wird also in ein Zersetzungskölbchen (Pyrexglas, Kjeldahlform) gebracht, mit einer zur Oxydation ausreichenden Menge einer Mischung von 71 Teilen Salpetersäure (D 1,39) und 29 Teilen Perchlorsäure (D 1,61) versetzt (höchstens 15 *ccm*) und nach langsamem Erhitzen so lange im Sieden erhalten, bis ein trockener Rückstand vorliegt. Dieses Erhitzen geschieht im schräg liegenden

[1]) Mikrochemie **26**, 113 (1939).

Kölbchen, in das man zur Vermeidung eines Siedeverzuges ein Glasstückchen gebracht hat, unter Verwendung einer offenbar wasserbeschickten Vorlage und dauert etwa 15—20 Min. Zur Zerstörung von Resten des Oxydationsgemisches fügt man etwas Salzsäure zu, verdampft zur Trockne und wiederholt den Vorgang gegebenenfalls noch einmal. Der nunmehr aus anorganischen Salzen bestehende Rückstand wird mit 4—5 *ccm* 0,3 n-Schwefelsäure [1 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) wird auf 1 *l* verdünnt] aufgenommen, in ein 25 *ccm*-Meßkölbchen übergeführt und zweimal mit gleichen Mengen der Säure nachgespült. Etwa vorhandene Kieselsäure wird an dieser Stelle nach Anfeuchten des Rückstandes mit 0,3 n-Schwefelsäure mittels eines faserfreien Filters abgetrennt. Bei Anwesenheit von über 0,1 *mg* Phosphor wählt man ein 50 *ccm*-Meßkölbchen und spült mit insgesamt 30—35 *ccm* der 0,3 n-Schwefelsäure in drei Anteilen über; bei über 0,3 *mg* bringt man mit 65—70 *ccm* der Schwefelsäure in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Man kann aber auch bei gleichbleibendem Volumen mit aliquoten Teilen des Probematerials arbeiten. Zu der nun vorliegenden klaren Phosphatlösung fügt man unter leichtem Umschwenken 2 *ccm* Molybdänreagens [2,5 *g* krystallisiertes Ammoniummolybdat werden in 100 *ccm* n-Schwefelsäure gelöst[1])] und 2 *ccm* Hydrochinonlösung (2 *g* Hydrochinon werden in 100 *ccm* destilliertem Wasser gelöst, mit 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und in vollen Flaschen vor Licht geschützt aufbewahrt; die Lösung färbt sich gewöhnlich nach einigen Tagen braun und muß erneuert werden), wartet 10 Min. und setzt nun 3 *ccm* 10%iger Natriumsulfitlösung (10 *g* wasserfreies Natriumsulfit werden mit destilliertem Wasser zu 100 *ccm* gelöst) zu[2]). Man füllt sofort mit 0,3 n-Schwefelsäure bis zur Marke auf, wodurch sich für die Lösung ein p_H-Wert von 2,5—2,9 ergibt. Jetzt ist die Lösung zur colorimetrischen Ablesung fertig, die mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers unter Verwendung des Filters S 72 ausgeführt wird. Der Phosphorgehalt wird an Hand einer vorher mit bekannten Phosphorsäure- bzw. Alkaliphosphatmengen aufgestellten Eichkurve ermittelt. Es ist empfehlenswert, die Kurve jeweils selbst anzufertigen, da man dadurch Fehler, die mit der Einstellung des Apparates, mit den Reagenzien und der Farbentwicklung zusammenhängen, weitgehend ausschalten kann. Die stabile Färbung kann natürlich mit Hilfe einer analog vorbehandelten Vergleichslösung gleicher Größenordnung auch in einem gewöhnlichen Duboscq-Colorimeter ausgewertet werden. Nebst diesem Arbeitsgang von allgemeiner Anwendbarkeit, der den Gesamtphosphor ergibt, kann mitunter die Bestimmung des anorganischen Phosphats ohne Oxydation, nur nach einer Vorbehandlung mit Trichloressigsäure erfolgen. Die danach bei Untersuchung von Blut, Plasma oder Serum in Lösung bleibende organische Substanz stört die Molybdänblaubildung kaum. Allerdings

[1]) Konzentriertere Lösungen sind unzulässig, da sie bei dieser Säurekonzentration nicht haltbar sind und unter Umständen nach einigen Tagen von selbst eine Blaufärbung ergeben können. Mit Rücksicht auf die Reaktion ist aber auch eine Erhöhung der Säurekonzentration nicht möglich. — [2]) Durch Wahl eines Filters entsprechender Selektivität kann unter Umständen auch ohne Sulfitzusatz gearbeitet werden.

erhält man auf diese Weise nur die sogenannte lösliche Phosphorsäure, während der organisch gebundene Anteil aus der Differenz von Gesamtphosphor und löslicher Menge errechnet wird. Zur Entfernung der Eiweißsubstanz werden 2 *ccm* Blut (Plasma oder Serum) mit 8 *ccm* 7%iger Trichloressigsäure versetzt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Um auf die günstigste Säurekonzentration zu kommen, werden nun 5 *ccm* des Filtrats mit 10—12 *ccm* Wasser versetzt, worauf man nach und nach 2 *ccm* vom Molybdänreagens und 2 *ccm* der Hydrochinonlösung zugibt. Nach 10 Min. fügt man 3 *ccm* 10%ige Natriumsulfitlösung zu und füllt mit Wasser auf. Der gefundene Phosphorgehalt entspricht 1 *ccm* des Probematerials.

Der Verfasser bespricht in der Veröffentlichung auch die Möglichkeit, nach einer Fällung als Phosphat indirekt Magnesium und Zink zu bestimmen. Andere Ionen, die unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls als Phosphate ausfallen, wie z. B. Calcium, müssen natürlich vorher entfernt werden. Dazu wird der Veraschungsrückstand des Probematerials in 5—10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gelöst, die Lösung in ein Zentrifugenglas gebracht, nach 2 Min. langem Erhitzen auf dem Wasserbad mit 2 *ccm* gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt und bis zur leichten Rosafärbung von Methylrot (p_H-Wert 5—6) mit Ammoniak neutralisiert. Nach 10 Min. langem Absitzen auf dem Wasserbad wird zentrifugiert und die überstehende Lösung bzw. ein aliquoter Teil in ein anderes Zentrifugenglas abdekantiert. Nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure fügt man einen Überschuß an Ammoniumphosphat zu, worauf man wieder auf siedendem Wasserbad erhitzt und mit 10%igem Ammoniak im Überschuß versetzt. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur 10—12 Stdn. absitzen, zentrifugiert und wäscht mit 2%igem Ammoniak. Der Rückstand, der aus Magnesiumammoniumphosphat besteht, wird in 10—15 *ccm* 0,3 n-Schwefelsäure gelöst und die colorimetrische Bestimmung in dieser Lösung wie beschrieben ausgeführt. Für die Zinkbestimmung muß das Calcium ebenfalls entfernt werden, wonach man der Lösung nur so viel Ammoniak zugibt, daß sie schwach sauer bleibt (p_H-Wert 5—6), dann mit einem 10fachen Überschuß an Ammoniumphosphat fällt und etwa ½ Stde. bis zur erfolgten Umwandlung des Niederschlages in die krystalline Form auf dem Wasserbad erwärmt. Man läßt einige Zeit absitzen, zentrifugiert und wäscht bis zur vollständigen Entfernung des löslichen Phosphats, löst den Rückstand von Zinkammoniumphosphat in 0,3 n-Schwefelsäure und colorimetriert wie oben. Diese Arbeitsweise kann allerdings bei den in biologischem Material äußerst geringen Zinkmengen ziemlich große prozentuale Verluste bedingen, so daß in derartigen Fällen eine Bestimmung auf anderem Wege, z. B. polarographisch, vorteilhafter erscheint.

Edith Kroupa.

Die potentiometrische Titration cyankalischer Kupferlösungen.

Von

Robert Weiner[1]).

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 24. Dezember 1941.]

Die rasche Analyse cyankalischer Kupferlösungen, wie sie beispielsweise als galvanische Kupferbäder weitgehend in der Galvanotechnik verwendet werden, stößt auf verschiedene Schwierigkeiten. Solche Bäder zur galvanischen Verkupferung enthalten vorwiegend Kupfer als KupferI-kaliumcyanid, $K_3Cu(CN)_4$, und meist noch geringe Mengen freies Alkalicyanid. Daneben reichert sich während des Betriebes, hauptsächlich durch Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft, allmählich Carbonat in den Bädern an. Über eine unmittelbare rasche titrimetrische Analyse derartiger Bäder ist bisher anscheinend nichts bekannt geworden. Auch über sonstige Schnellverfahren zur Analyse solcher Lösungen sind kaum Veröffentlichungen zu finden. Noch umständlicher als die exakte Bestimmung des Kupfers ist die des freien Cyanids, die auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Titration mit $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und anderen Ionen.

Die Versuche zur Schaffung einer Schnellmethode zur Analyse dieser Bäder wurden im Anschluß an die Arbeiten des Verfassers[2]) über die potentiometrische Titration galvanischer Silberbäder vorgenommen. Die potentiometrische Titration cyankalischer Silberlösungen gelingt sehr einfach mit Silbernitrat, wobei zwei Sprünge je für freies Cyanid und für Gesamtcyanid erhalten werden. Bei der strengen Äquivalenz von Silber- und Cyan-Ionen ist damit auch der Silbergehalt der Lösung exakt bestimmt, so daß Silber und freies Cyanid sehr rasch in einem einzigen Titrationsgang ermittelt werden können. Ganz wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei Kupfer. Schon infolge der Möglichkeit des Auftretens zweier verschiedener Wertigkeiten bei diesem Metall sind wesentlich kompliziertere Verhältnisse zu erwarten als bei Silber. Während das einfache, nicht komplexe Kupfer-Ion normalerweise zweiwertig auftritt, überwiegt im Komplex das einwertige Kupfer-Ion. Die gegenseitige Umladung von KupferI- in

[1]) Experimentelle Mitarbeit von I. Jantschitsch und L. Mahr. — [2]) R. Weiner und S. Schmidt, Ztschrft. f. Elektrochem. 46, 249 (1940).

KupferII-Ion und umgekehrt verläuft noch dazu verhältnismäßig leicht und rasch, und außerdem sind noch bei den Kupfer-Cyan-Komplexen verschiedene Formen möglich[1]). Alle diese Umstände können der Einstellung eines exakten eindeutigen Verhältnisses von Kupfer- und Cyan-Ion im Wege stehen, da für die Titration des einwertigen Kupfers im Cyankomplex wohl nur Lösungen in Frage kommen, in denen Kupfer in nicht komplexer zweiwertiger Form vorliegt. Es wäre aber immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen sich eindeutige Verhältnisse einstellen, was somit praktisch zu erproben war.

Zunächst wurden Lösungen mit bekanntem Gehalt an KCN, an $K_3Cu(CN)_4$ und dem Gemisch der beiden mit rund 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung unmittelbar titriert. Da keinerlei Endpunkt der Titration etwa durch eintretende Trübung bzw. Ausbleiben einer solchen oder durch andere Indikatoren erkennbar war, wurde wiederum wie bei Silber potentiometrisch titriert. Die Grundlagen der potentiometrischen Titration dürfen wohl als bekannt vorausgesetzt werden[2]). Als Indikatorelektrode diente ein Kupferdraht, als Bezugselektrode eine Normal-QuecksilberI-sulfat-Elektrode und als Kompensationsgerät ein Pehavi-Apparat von Hartmann & Braun, der sich wegen seiner Handlichkeit und universellen Verwendbarkeit gerade auch für potentiometrische Titrationen in technischen Laboratorien vorzüglich eignet. Die Potentialeinstellung bei der Titration des einfachen Cyanides oder des komplexen Kupfercyanides mit Kupfersulfat war gut, und es ergibt sich während der Titration ein sehr stark ausgeprägter Potentialsprung über etwa 400 mV. Abb. 53 gibt den Verlauf für die Titration von 2 *ccm* (rund) 0,5 n-KCN-Lösung (Kurve 1) und von 2 *ccm* 0,5 n-$K_3Cu(CN)_4$-Lösung + 2 *ccm* 0,5 n-KCN-Lösung (Kurve 2). Gelegentlich treten Störungen der Potentialeinstellung dadurch auf, daß sich der Kupferdraht mit einer etwas passivierenden Schicht belegt. Durch Abkratzen kann diese und damit die Störung beseitigt werden, noch besser durch Anwendung eines rotierenden Kupferdrahtes, an dem die Stromabnahme durch einen Quecksilberkontakt erfolgt. Trotz der an sich guten Potentialeinstellung und des ausgezeichneten Poten-

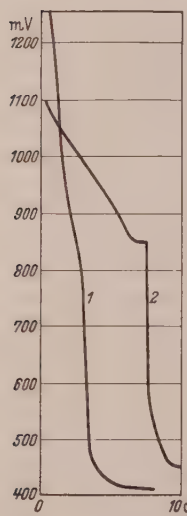


Abb. 53.
1 = KCN
2 = $K_3Cu(CN)_4$ + KCN, mit $CuSO_4$ titriert.

[1]) F. P. Treadwell und C. von Girsewald, Ztschrft. f. anorg. Chem. **38**, 92 (1904); H. Grossmann und P. v. d. Forst, Ztschrft. f. anorg. Chem. **43**, 94 (1905). — [2]) Siehe Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., Dresden und Leipzig (1932).

tialsprunges sind aber die Ergebnisse nicht brauchbar, weil der Verbrauch an Titerlösung bei verschiedenen Titrationen schwankt und außerdem kein gutes Äquivalenzverhältnis von Kupfer und Cyan besteht. Auch ist die Lage des Potentialsprunges noch etwas von der Vorbehandlung der Kupferelektrode abhängig. Dies spricht dafür, daß in der Lösung unter Mitwirkung der Kupferelektrode die Reaktion $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} - Cu$ in verschiedener Art und verschiedener Richtung verläuft, wodurch Schwankungen im Endwert zustandekommen. Daher rührt wohl auch die starke Temperaturabhängigkeit der Titrationswerte. Tabelle I gibt eine kurze Übersicht über einige Titrationen. Dabei sind charakteristisch ausgewählte Werte zweier Versuchsreihen wiedergegeben. Einmal wurde mit einem nur abgebeizten und abgekratzten Kupferdraht, das andere Mal mit einem jedesmal noch vorher kräftig ausgeglühten Kupferdraht als Indikatorelektrode gemessen. Aus den Werten ergibt sich ein ungefähres Äquivalenzverhältnis $3\,Cu(CN)_4''' : 2\,Cu^{\cdot\cdot}$. Daraus ließe sich etwa auf folgende Reaktion schließen:

$$3\,Cu(CN)_4''' + 2\,Cu^{\cdot\cdot} = 3\,Cu(CN)_2' + 2\,Cu(CN)_3'.$$

Da z. B. $KCu(CN)_2$ schon durch kaltes Wasser allmählich zersetzt wird, wäre eine Erklärung für die wechselnde Einstellung gegeben. Infolge der erheblichen Schwankungen kommt aber weiteren Betrachtungen über den möglichen Reaktionsverlauf im vorliegenden Fall kein besonderes Interesse zu.

Tabelle I

[Titration von $K_3Cu(CN)_4$ mit $CuSO_4$].

Temperatur °C	Verbrauchte *ccm* $CuSO_4$-Lösung					
	Ungeglühte Kupferelektrode			Geglühte Kupferelektrode		
20	12,2	12,6	13,1	12,8	13,5	14,1
45	12,0	12,4	12,6	10,6	12,1	12,6
75	12,5	12,6	13,3	10,6	11,4	14,6
95	kein ausgeprägter Potentialsprung, schräger Kurvenverlauf					

Bei der Titration von KCN mit $CuSO_4$ beträgt das Äquivalentverhältnis etwa 4—5 $CN' : 2\,Cu^{\cdot\cdot}$, wiederum mit ganz erheblichen Schwankungen. Eine Trennung von CN' und $Cu(CN)_4'''$ ist, wie aus Abb. 53 (S. 386) ersichtlich, bei der Titration mit $CuSO_4$ nicht möglich.

Den Versuchen zur Titration mit Ag-Ionen war ebenfalls kein Erfolg beschieden. Abb. 54 (S. 388) zeigt, daß zwar jeweils ein guter Sprung erhalten wird, jedoch weisen die Werte wiederum unzulässige Schwankungen auf. Kurve 1 gibt den Verlauf für die Titration von reiner $K_3Cu(CN)_4$-Lösung, Kurve 2 von $K_3Cu(CN)_4 - KCN$ mit 0,1 n-$AgNO_3$-

Lösung wieder. Das Äquivalentverhältnis beträgt etwa 1 $Cu(CN)_4'''$: 2 $Ag^{\cdot}$, mit Schwankungen von etwa 10%.

Die bei der elektrometrischen Titration des Silber-Cyan-Komplex-Ions mit Erfolg angewendete, beim Kupfer bisher erfolglos versuchte Methode besteht darin, den Metall-Cyan-Komplex, der gegenüber dem einfachen Metallcyanid einen höheren Cyangehalt aufweist, durch Zuführung von einfachen Metall-Ionen in das einfache Cyanid überzuführen. Etwa für ein zweiwertiges Metall nach dem Schema:

$$M(CN)_4'' + M^{\cdot\cdot} = 2\,M(CN)_2.$$

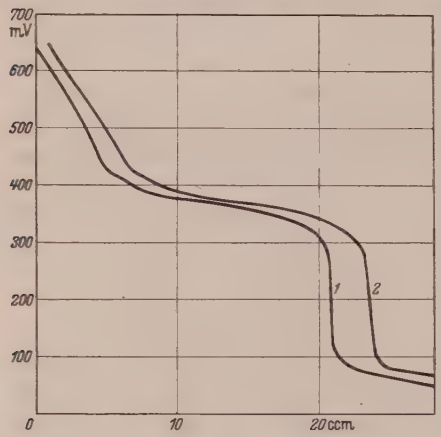


Abb. 54.
1 = $K_3Cu(CN)_4$.
2 = $K_3Cu(CN)_4$ + KCN, mit $AgNO_3$ titriert.

Eine andere Möglichkeit der titrimetrischen Bestimmung des komplexen Metallcyanides besteht darin, das komplexbildende Metall vollkommen aus der Bindung an das Cyan zu verdrängen durch Zugabe eines stärker komplexbildenden Metalles oder eines Metalles, das außerordentlich gering dissoziierte Cyanide bildet. Etwa nach folgenden Reaktionsschemen:

$$M_A(CN)_4'' + M_B^{\cdot\cdot} = M_A^{\cdot\cdot} + M_B(CN)_4''$$
$$\text{bzw. } M_A(CN)_4'' + 2\,M_B^{\cdot\cdot} = M_A^{\cdot\cdot} + 2\,M_B(CN)_2.$$

Für die Verdrängung des Kupfers durch stärkere Komplexbildner kämen beispielsweise Eisen oder Nickel in Frage. Durch Eisen wird Kupfer aus dem Cyankomplex in Freiheit gesetzt unter gleichzeitiger Bildung des EisenII-cyanid-Komplexes. Da aber das freiwerdende einfache KupferII-Ion sofort mit dem entstehenden EisenII-cyanid reagiert, ist eine Erfassung des Endpunktes dieser Verdrängung weder auf potentiometrischem Wege noch durch sonstige Indikatoren leicht möglich. Auch wenn für die sofortige Entfernung des Kupfer-Ions auf andere Weise, z. B. durch Ausfällung als Sulfid, Sorge getragen wird, gelingt die Titration auf diese Weise nicht. Man erhält dann wohl einen an sich guten Potentialsprung, aber noch keine brauchbaren Analysenwerte. Ganz ähnlich verhält es sich mit verschiedenen anderen Zusätzen, gleichwohl ob mit Eisen, Nickel oder anderen Metallen titriert wird.

Titration mit $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$.

Die zweite Möglichkeit, Bindung des Cyans aus dem Kupferkomplex an ein Metall, das außerordentlich gering dissoziierende Cyanide bildet,

ist bei Anwendung von Quecksilber-Ionen als titrierendes Agens gegeben. Der Dissoziationsgrad von QuecksilberII-cyanid ist außerordentlich gering. QuecksilberI-cyanid zerfällt sofort quantitativ in die QuecksilberII-Verbindung und Quecksilber. Die Titration könnte somit sowohl mit QuecksilberI- als auch mit QuecksilberII-Ionen erfolgen. Da QuecksilberI-chlorid schwer löslich ist und QuecksilberII-chlorid selbst sehr schwach dissoziiert, scheiden zunächst die Chloride als Titerlösungen aus, und praktisch kommen in erster Linie Nitrate in Frage. Tatsächlich wird bei Benutzung einer der beiden Lösungen stets auch mit der Gegenwart der anderen Ionenart zu rechnen sein. Von A. Ogg[1]) und eingehender von E. Abel[2]) wurde das Gleichgewicht zwischen QuecksilberI- und QuecksilberII-Ionen untersucht und von Abel die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]} = k = 239{,}5 \text{ bei } 25^0$$

bestimmt. Das Gleichgewicht ist somit weitgehend nach der QuecksilberI-Seite verschoben. Als Indikatorelektrode bei der potentiometrischen Titration mit Quecksilbersalzen wird ein elektrolytisch verquickter Pt-Draht verwendet. Die Einstellung des QuecksilberI-QuecksilberII-Gleichgewichtes erfolgt aber an diesem doch genügend langsam, so daß von dieser Seite her keine Störungen eintreten und aus Gründen der Potentialmessung QuecksilberII-Lösungen so gut wie QuecksilberI-Lösungen verwendet werden können.

Die Titerlösungen, etwa 0.1 m-$HgNO_3$- oder $Hg(NO_3)_2$-Lösung wurden einfach durch Auflösen der reinen Salze und ganz schwaches Ansäuern mit Salpetersäure, so daß die beim Lösen entstandene Trübung gerade aufgehoben wird, hergestellt. Die Titerstellung erfolgte durch gravimetrische Analyse. Das Gesamtquecksilber wurde nach der Oxydation mit Bromwasser als Sulfid oder nach der Reduktion mit phosphoriger Säure als Chlorür bestimmt. QuecksilberI-Ionen als QuecksilberI-chlorid und in dessen Filtrat QuecksilberII-Ionen entweder als Sulfid oder ebenfalls als Chlorür nach vorhergehender Reduktion. Die Übereinstimmung der auf diese Weise erhaltenen Werte war sehr gut. Nachfolgend eine Analyse der Titerlösungen:

QuecksilberI-nitrat-Lösung: 16.12 g / Hg^I. 1.13 g / Hg^{II}. 17.25 g / Ges. Hg

QuecksilberII-nitrat-Lösung: 19.10 g / Hg^{II}. Hg^I nicht nachweisbar.

Der Gehalt der QuecksilberI-Lösung an QuecksilberII-Ionen muß bei genaueren Bestimmungen natürlich berücksichtigt werden. Es geschah meist durch Berechnung des entsprechenden Äquivalentes. Noch einfacher und genauer ist es, den Titer der Lösung von vornherein auf die zu titrierenden Lösungen unmittelbar einzustellen. Bei den ersten Titrationen

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. 27, 285 (1898). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. 26, 361 (1901).

wurde dies aus dem Grunde nicht getan, damit erst überhaupt die Äquivalentverhältnisse von CN' und $Cu(CN)_4'''$ gegenüber Quecksilber festgestellt werden konnten.

Die Bildung des außerordentlich gering dissoziierten QuecksilberII-cyanids wird von E. Rupp[1]) zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers durch Titration mit Cyanid verwendet. Eingehender mit der Titration von Quecksilber mittels Cyanids befassen sich einige Abhandlungen von K. Jellinek und Mitarbeitern[2]) sowie von E. Rupp und Mitarbeitern[3]).

I. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzyl[4]) studieren u. a. auch die potentiometrische Titration von Cyanid-Ion mit QuecksilberI- und QuecksilberII-salzen und finden, daß Cyanid wohl mit QuecksilberII-, nicht aber mit QuecksilberI-Ionen bestimmbar ist. Sie verwenden QuecksilberII-chlorid zur Bestimmung des CN-Ions. Um Verluste an freiwerdender Blausäure infolge der schwach sauren Reaktion der Titerlösung zu vermeiden, setzen sie der zu titrierenden Lösung stets Natriumacetat zu. Es ist zwar nicht anzunehmen, daß durch Essigsäure an Stelle von Salzsäure keine Verluste an Blausäure eintreten sollten, jedenfalls aber hat sich der Zusatz von Natriumacetat als wirksam erwiesen. Erich Müller und H. Aarflot[5]) stellen fest, daß sich QuecksilberI-perchlorat mit Cyanid, nicht aber umgekehrt Cyanid mit QuecksilberI-perchlorat einwandfrei potentiometrisch titrieren läßt. Die Anwendung von QuecksilberI-perchlorat wird von Erich Müller[6]) empfohlen wegen der Möglichkeit, es leichter frei von QuecksilberII-Ionen zu erhalten.

Als Indikatorelektrode bei der elektrometrischen Titration mit Quecksilbersalzen wurde bei den vorliegenden Versuchen anfänglich ein elektrolytisch verquicktes Winklersches Platinnetz, später mit gleichem Erfolg ein verquickter Platindraht verwendet. Die Titerlösungen werden, wie bereits erwähnt, zur Vermeidung von Trübungen schwach angesäuert, und infolgedessen wird den zu titrierenden Lösungen stets Natriumacetat zugefügt. Titriert wurde im allgemeinen in einem Volumen von etwa 200 *ccm*. Während der Titration wurde ständig durch einen rotierenden Glasrührer gerührt.

---

[1]) Chem. Ztg. **32**, 1077 (1908); vgl. diese Ztschrft. **62**, 402 (1923). — [2]) K. Jellinek und P. Krebs, Ztschrft. f. anorg. Chem. **130**, 263 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 458 (1923). — K. Jellinek und W. Kühn, Ztschrft. f. anorg. Chem. **138**, 109 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**, 275 (1925). — K. Jellinek und J. Czerwinski, Ztschrft. f. anorg. Chem. **149**, 359 (1925); vgl. diese Ztschrft. **69**, 300 (1926). — [3]) E. Rupp, W. Wegner und P. Maihs, Ztschrft. f. anorg. Chem. **144**, 313 (1925); vgl. diese Ztschrft. **69**, 300 (1926). — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 1055 (1923). — [5]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **43**, 874 (1924); vgl. diese Ztschrft. **67**, 207 (1925/26). — [6]) Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 420 (1924); vgl. diese Ztschrft. **72**, 379 (1927).

Bei der Titration mit QuecksilberI-nitrat ist die Potentialeinstellung sowohl in reinen Cyanid- als auch in Kupfer-Kaliumcyanid-Lösungen ausgezeichnet, und es werden sehr gute Titrationskurven erhalten, die sich gut auswerten lassen. Die Reproduzierbarkeit ist besser als bei den bisherigen Titrationen. Bei der Titration von freiem Cyanid hängt jedoch der Verbrauch an Titerflüssigkeit auch noch merklich von der Konzentration der zu titrierenden Lösungen ab, derart, daß bei steigender Konzentration der Verbrauch ansteigt, wie aus Abb. 55 und Tabelle II hervorgeht.

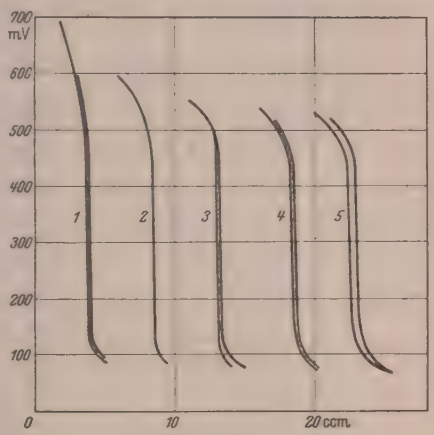


Abb. 55.
1—5 *ccm* KCN-Lösung, mit $HgNO_3$ titriert.

Abb. 55 gibt Titrationen von steigenden Mengen (1 bis 5 *ccm*) 0,5 n-KCN-Lösung bei Zimmertemperatur wieder. In Tabelle II ist der jeweilige Verbrauch an Äquivalenten Quecksilber je Äquivalent Cyanid angegeben, und zwar immer für je zwei gleiche Titrationen bei Zimmertemperatur und in der Wärme.

Tabelle II

(Titration von KCN mit $HgNO_3$).

Angewendet *ccm* KCN-Lösung	Äquivalentverhältnis Hg:CN			
	20° C		80° C	
1	0,746	0,787	0,726	0,726
2	0,857	0,862	0,757	0,787
3	0,881	0,888	0,807	0,834
4	0,918	0,933	0,787	0,807
5	0,904	0,924	0,839	0,847

Sehr gut brauchbare Titrationswerte werden dagegen bei der Titration von $K_3Cu(CN)_4$ mit QuecksilberI-nitrat erhalten. Der bei freiem Cyanid vorhandene Konzentrationseinfluß ist nicht vorhanden. Abb. 56 (S. 392, zusammengedrängter Abszissenmaßstab) gibt die Titrationskurven für fünf verschiedene Ausgangsmengen $K_3Cu(CN)_4$. Tabelle III (S. 392) die sich daraus ergebenden Titrationswerte für jeweils zwei gleiche Titrationen. Zu berücksichtigen ist hierbei noch, daß der Titerwert der Quecksilberlösung nicht durch Einstellung auf eine bekannte Kupferlösung ermittelt wurde,

Tabelle III
[Titration von $K_3Cu(CN)_4$ mit $HgNO_3$].

Angewendet *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung	Äquivalentverhältnis Hg:Cu		Abweichung vom Mittelwert	
1	2,029	2,029	+ 0,004	+ 0,004
2	2,029	2,029	+ 0,004	+ 0,004
3	2,033	2,033	+ 0,008	+ 0,008
4	2,029	2,029	+ 0,004	+ 0,004
5	2,001	2,006	— 0,024	— 0,019
	Mittel 2,025			

sondern durch gravimetrische Bestimmung des Hg-Gehaltes. Bei unmittelbarer Einstellung auf eine Kupferlösung sind die Abweichungen vom Sollwert geringer, wie aus den Angaben der letzten Spalte, die die Abweichungen vom Mittelwert angibt, ersichtlich ist. Bei Titrationen in der Wärme werden weniger günstige Ergebnisse erzielt.

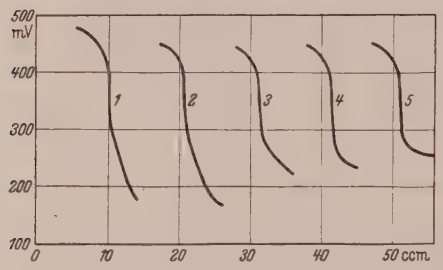


Abb. 56.
1—5 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung, mit $HgNO_3$ titriert.

Wenn komplexes und freies Cyanid gleichzeitig vorhanden sind, machen sich wieder die bei letzterem beobachteten Störungen bemerkbar, vor allem natürlich dann, wenn größere Mengen an freiem Cyanid vorhanden sind. Tabelle IV gibt jeweils für drei gleiche Versuche den Verbrauch an Titerlösung je Kubikzentimeter zu analysierender Lösung, wenn mit steigenden Konzentrationen der letzteren gearbeitet wird. Da im technisch verwendeten cyankalischen Kupferbad im allgemeinen das komplexe Kupferkaliumcyanid bei weitem überwiegt und meist nur geringere Mengen an freiem Cyanid vorhanden sind, ist der Fehler in

Tabelle IV
(Titration von $K_3Cu(CN)_4 + KCN$ mit $HgNO_3$).

Analysierte Lösung	Verbrauchte $HgNO_3$-Lösung *ccm*			*ccm* $HgNO_3$-Lösung / *ccm* Probe		
1 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$ + 1 *ccm* KCN	13,7	13,8	13,9	13,7	13,8	13,9
2 „ „ + 2 „ „	28,8	28,8	28,9	14,4	14,4	14,5
3 „ „ + 3 „ „	43,8	43,8	43,9	14,6	14,6	14,6
4 „ „ + 4 „ „	58,9	59,3	59,4	14,7	14,8	14,9

solchen Fällen im allgemeinen nicht beträchtlich, und es könnte QuecksilberI-nitrat nötigenfalls zur Bestimmung des Gesamtcyangehaltes in solchen Bädern Anwendung finden. Da jedoch, wie nachfolgend beschrieben, bei Anwendung von QuecksilberII-nitrat auch für freies Cyanid einwandfreie Werte erhalten werden, ist es selbstverständlich zweckmäßiger, mit diesem zu arbeiten.

Bei der Titration von freiem Kaliumcyanid mit QuecksilberII-nitrat werden ausgezeichnete Ergebnisse erhalten. Die Potentialsprünge sind sehr steil, vollkommen reproduzierbar, und auch bei stark wechselnden Cyangehalten sind die Analysenwerte von der Konzentration unabhängig. Die Lösung bleibt während der Titration klar, während bei Titration mit QuecksilberI-nitrat durch den Zerfall des entstehenden QuecksilberI-cyanides in QuecksilberII-cyanid und Quecksilber Trübung eintritt. Abb. 57 und Tabelle V geben die Titration von steigenden Mengen (1—5 *ccm*) KCN-Lösung mit $Hg(NO_3)_2$ wieder. Wegen der vollkommenen Übereinstimmung ist jeweils nur ein Analysenwert angegeben. Die Titer der QuecksilberII-Lösungen sind wiederum gravimetrisch ermittelt und nicht durch Einstellung auf Lösungen bekannten Gehaltes. Das Äquivalentverhältnis ist 2 CN : 1 Hg.

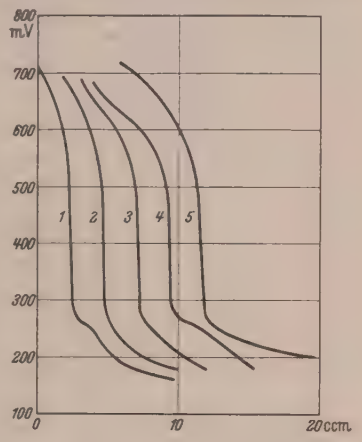


Abb. 57.
1—5 *ccm* KCN-Lösung, mit $Hg(NO_3)_2$ titriert.

Tabelle V
(Titration von KCN mit $Hg(NO_3)_2$).

Angewendete KCN-Lösung *ccm*	Verbrauchte $Hg(NO_3)_2$-Lösung *ccm*	Äquivalentverhältnis Hg : CN	Abweichung vom Mittel
1	2,4	0,503	+ 0,006
2	4,7	0,493	— 0,004
3	7,2	0,503	+ 0,006
4	9,4	0,493	— 0,004
5	11,8	0,495	— 0,002
		Mittel 0,497	

Besonderes Augenmerk ist bei allen diesen Titrationen mit Quecksilber der Abwesenheit von Carbonat in den zu titrierenden Lösungen zuzuwenden. Frisch angesetzte carbonatfreie Cyanidlösungen geben den

in Abb. 57 (S. 393) dargestellten guten Kurvenverlauf. Bei längerem Stehen der Lösungen an der Luft tritt allmählich stärkere Verflachung der Kurve bis zur gänzlichen Unbrauchbarkeit ein. Noch ausgeprägter ist diese Erscheinung natürlich dann, wenn von vornherein Carbonat in der zu analysierenden Lösung vorhanden ist. Die Entfernung des Carbonats geschieht am besten durch Bariumchloridlösung, die in mäßigem Überschuß zugegeben wird. Der entstehende Niederschlag von Bariumcarbonat beeinflußt die Titration in keiner Weise; er kann deshalb in der Lösung verbleiben. Ganz analoge Verhältnisse wie bei der Titration von freiem Cyanid sind bei der Titration von Kupferkaliumcyanid mit QuecksilberII-nitrat vorhanden. Auch hier muß aber wieder der stark schädigende Einfluß vorhandener Carbonat-Ionen durch Zugabe von Barium-Ionen beseitigt werden. Da zur Abstumpfung freier Salpetersäure aus der Titerlösung den zu analysierenden Lösungen stets Natriumacetat zugesetzt wird, wäre es naheliegend, an dessen Stelle mit Bariumacetat zu arbeiten, doch hat sich die Anwendung von Natriumacetat und Bariumchlorid als günstiger erwiesen. Die Titrationswerte von Kupferkaliumcyanid sind bei Abwesenheit von Carbonat bzw. nach dessen Ausfällung ausgezeichnet und von der gleichen Konstanz wie bei freiem Cyanid. Die Titration kann in heißer wie in kalter Lösung gleich gut vorgenommen werden. Das Äquivalentverhältnis ist 1 Cu : 1 Hg. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen maximal $\pm 0{,}5\%$. Ebenso gute Ergebnisse werden erhalten bei gleichzeitiger Anwesenheit von freiem Cyanid und komplexem Kupfercyanid, wie Abb. 58 und die dazugehörige Tabelle VI zeigen.

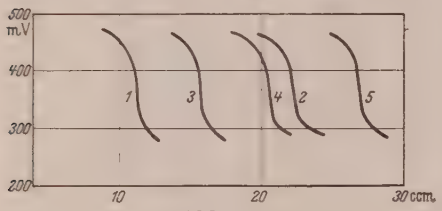


Abb. 58.

1 = 2 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung,
2 = 4 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung,
3 = 2 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung + 2 *ccm* KCN-Lösung,
4 = 2 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung + 4 *ccm* KCN-Lösung,
5 = 4 *ccm* $K_3Cu(CN)_4$-Lösung + 2 *ccm* KCN-Lösung,
mit $Hg(NO_3)_2$ titriert.

Tabelle VI

[Titration von $K_3Cu(CN)_4 + KCN$ mit $Hg(NO_3)_2$].

Analysierte Lösung		Verbrauchte
$K_3Cu(CN)_4$-Lösung *ccm*	KCN-Lösung *ccm*	$Hg(NO_3)_2$-Lösung *ccm*
2	—	11,2
4	—	22,4
—	2	4,6
—	4	9,4
2	2	15,8
2	4	20,6
4	2	27,0

Die Titrationswerte für die Mischung beider Lösungen stimmen genau mit der Summe der einzelnen Titrationswerte überein.

In Abb. 59 ist der Einfluß von Carbonat deutlich zum Ausdruck gebracht. Dort sind drei ohne Zusatz von Bariumchlorid durchgeführte Titrationen dargestellt. Kurve 1 gibt die Titration einer kurze Zeit der Luft ausgesetzten Lösung von $K_3Cu(CN)_4$ wieder. Der unmittelbar nach dem noch exakt ablesbaren Titrationswert auftretende zweite Sprung ist vermutlich auf die Gegenwart von Carbonat zurückzuführen. Kurve 2 gilt für eine Lösung von $K_3Cu(CN)_4 + KCN$, die bereits längere Zeit an der Luft gestanden hat. Die Kurve ist bereits vollkommen anders geworden und für die Titration unbrauchbar. Kurve 3 gilt für die gleiche Lösung wie Kurve 2, jedoch ist bereits anfänglich etwas Carbonat zugesetzt worden. Der Verlauf ist ähnlich wie bei Kurve 2. Werden diese Lösungen vor der Titration mit $BaCl_2$ versetzt, so werden Kurven wie in Abb. 58 erhalten.

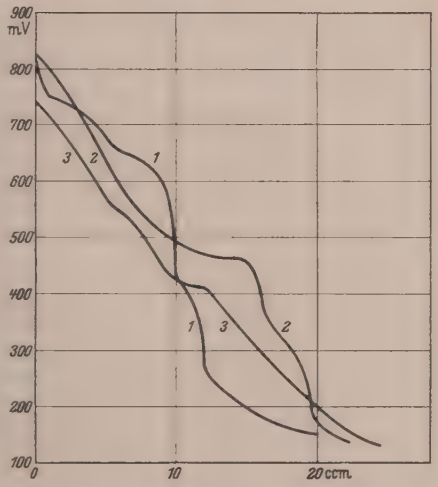


Abb. 59.

1 $K_3Cu(CN)_4$ (frisch),
2 $K_3Cu(CN)_4 + KCN$ (alt),
3 $K_3Cu(CN_4) + KCN + K_2CO_3$, mit $Hg(NO_3)_2$ titriert.

Bei der Titration mit QuecksilberII-chlorid-Lösung, die an und für sich bereits wenig dissoziiert ist, darf erwartet werden, daß der Übergang zu dem wohl noch schwächer dissoziierten QuecksilberII-cyanid etwas weniger deutlich ist als bei dem gut dissoziierten QuecksilberII-nitrat. Diese Vermutung wurde auch bestätigt gefunden, so daß es vorteilhafter ist, mit QuecksilberII-nitrat zu arbeiten, wenngleich es auf Grund vorliegender Versuche auch möglich erscheint, mit QuecksilberII-chlorid zu titrieren.

Gelegentlich wird bei der Titration cyankalischer Kupferlösungen auch mit der Gegenwart von Alkalihydroxyd zu rechnen sein. Aus diesem Grund wurde auch dessen Einfluß auf die potentiometrische Titration mit $Hg(NO_3)_2$ untersucht. Bereits verhältnismäßig geringe Mengen freies Ätzalkali stören den Kurvenverlauf ganz erheblich bis zur völligen Unbrauchbarkeit der Ergebnisse. Es wurden sehr umfangreiche und mannigfaltige Versuche zur restlosen Ausschaltung dieses Einflusses vorgenommen, ohne jedoch zu in jeder Hinsicht befriedigenden Lösungen zu kommen. Die Versuche, das freie Ätzalkali durch Zugabe sehr schwacher Säuren zu binden,

schlugen fehl. Für nur angenäherte Analysen einigermaßen brauchbar, aber keinesfalls exakt, ist die Ausschaltung des Einflusses der Lauge durch Zugabe von Bicarbonat zur Neutralisierung und Ausfällung des Carbonat-Ions mit Bariumchlorid. Erwartungsgemäß sind die Titrationswerte infolge der dabei auftretenden geringen Verluste an HCN etwas zu niedrig, doch ist der Fehler auch bei Anwendung eines merklichen Überschusses von Bicarbonat nicht sehr beträchtlich. Die Ausschaltung der Hydroxyl-Ionen durch Bildung unschädlicher Metallhydroxyde gelingt dagegen mit $MgCl_2$, wenn keine größeren Mengen an freiem Alkali vorhanden sind. Bei Ausfällung größerer Mengen Alkali durch $MgCl_2$ werden die Titrationsergebnisse ein wenig schwankend.

Trennung von CN' und $Cu(CN)_4'''$.

Bei allen bisherigen Titrationen wurde entweder reines Cyanid bzw. Kupferkaliumcyanid oder die Summe der beiden titriert. Die getrennte unmittelbare Bestimmung von freiem Cyanid neben Kupferkaliumcyanid ist durch Titration mit Quecksilber-Ionen nicht möglich. Es war deshalb zu versuchen, mit anderen Kationen, die wohl mit Cyan reagieren, nicht aber den Kupfercyanidkomplex zerlegen, die getrennte Titration des freien Cyanids vorzunehmen. Die maßanalytische Bestimmung des Cyans gelingt beispielsweise nach E. Rupp[1]) mit Zink-Ionen, wenn bei Gegenwart von Ammoniumchlorid bis zur bleibenden Trübung titriert wird. Dann besteht das Äquivalentverhältnis 4 CN : 1 Zn. Die Angaben Rupps, die für reine Cyanidlösungen gelten, konnten bestätigt werden, wenn auch der Endpunkt der Titration nicht unbedingt scharf zu erkennen ist, so daß leichte Schwankungen im Ergebnis auftreten können. Doch sind bei Einstellung der Zinklösung auf eine Cyanidlösung bekannten Gehaltes und Titration bis jeweils zur gleichen Trübung unter möglichst gleichen Lichtverhältnissen vollkommen brauchbare Werte zu erhalten. Bei Abwesenheit von Ammoniumchlorid treten dagegen stärkere Abweichungen auf, welche die Titration unbrauchbar machen. Der Verbrauch an Titerlösung erhöht sich hierbei bis nahezu auf den doppelten Wert, d. h. bis zum Äquivalentverhältnis von etwa 2 CN : 1 Zn.

Mit der titrimetrischen Bestimmung des freien Cyanides unter anderem auch in cyankalischen Kupferbädern mittels Zinkchlorids befaßt sich eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von F. Nölke[2]). Dort wird vor allem festgestellt, daß bei der Titration von freiem Cyanid in Gegenwart von komplexen Cyaniden der Zusatz von Ammoniumchlorid schädlich wirkt. Diese Beobachtung konnte auch bei unseren eigenen Versuchen bestätigt werden. Die Titrationswerte werden bei Gegenwart von Ammoniumchlorid viel zu niedrig. Die Gegenwart von Carbonat und

[1]) Chem.-Ztg. **34**, 121 (1910); vgl. diese Ztschrft. **49**, 611 (1910). — [2]) Diese Ztschrft. **122**, 6 (1941).

freiem Alkali wirkt auch hier äußerst störend, so daß beide Ionen durch Zusatz von $MgCl_2$ und $BaCl_2$ entfernt werden müssen, worauf in einem abfiltrierten aliquoten Teil die Titration unter beständigem Umschwenken bis zur bleibenden Trübung erfolgen kann. Die Trübung soll auch hier beim Äquivalentverhältnis 4 CN:1 Zn eintreten. Diese Ergebnisse konnten leider zunächst nicht vollkommen bestätigt werden. Die anfänglich vorhandenen stärkeren Schwankungen im Titrationswert konnten aber wesentlich gemindert werden bei möglichst genauer Einhaltung der von Nölke gegebenen Arbeitsbedingungen, vor allem hinsichtlich Konzentration der Lösung und bei langsamer Titration unter ständigem gleichmäßigen und kräftigen Schwenken der Lösung, worüber uns Herr Nölke freundlicherweise nähere Mitteilung zugehen ließ. Dagegen trat bei unseren Versuchen in Kupferlösungen die bleibende Trübung wider Erwarten beim Äquivalentverhältnis 2 CN:1 Zn ein, d. h. beim doppelten Zinkverbrauch gegenüber Nölke und gegenüber der Titration von schwermetallfreien Cyanidlösungen nach Rupp. Der Unterschied gegenüber den Ergebnissen erstgenannter Arbeit kann vielleicht seine Erklärung darin finden, daß dort der Titer der Zinklösung nicht durch gravimetrische Analyse, sondern durch Einstellung auf eine Cyanidlösung bekannten Gehaltes ermittelt wurde, wobei möglicherweise die Änderung des Äquivalentverhältnisses übersehen werden konnte. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß auch in kupferfreien Lösungen bei Abwesenheit von Ammoniumchlorid der Titrationswert sich mehr dem Äquivalentverhältnis 1 Zn:2 CN nähert als dem Verhältnis 1 Zn:4 CN. Jedenfalls aber ist dadurch, daß bei unseren Versuchen auch unter geänderten Verhältnissen für die Titration von kupfercyanidhaltigen Cyanidlösungen stets das eine Verhältnis und für die kupferfreien Lösungen (hier allerdings bei Gegenwart von Ammoniumchlorid) stets das andere Verhältnis gefunden wird, eine erhebliche Unsicherheit in die Methode hereingetragen worden. Diese wird noch durch weitere Versuche mit systematisch geänderten Konzentrationsverhältnissen zu klären sein, worüber bereits Arbeiten im Gange sind, über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll. Eine Zusammenfassung verschiedener Titrationen mit $ZnCl_2$ gibt Tab. VII (S. 398), aus der auch zu erkennen ist, daß immerhin noch merkliche Schwankungen der Analysenwerte auftreten.

Eine weitere Untersuchung über die Titration von freiem Cyanid neben Kupferkaliumcyanid liegt von E. Raub[1]) vor. Dort wird die Titration mit Silbernitrat vorgeschlagen. Bei ganz bestimmter Konzentration und bei bestimmtem Konzentrationsverhältnis von freiem Cyanid zu Kupfer ist die unmittelbare Bestimmung des freien Cyanides mit Silber-

[1]) Mitt. Forsch. Inst. f. Edelmetalle Schwäb.-Gmünd, Heft V, S. 1 (1941); vgl. diese Ztschrft. **122**, 6 (1941).

nitratlösung möglich. Die ungefähre Zusammensetzung der Lösung muß jedoch bekannt sein oder durch Vorproben ermittelt werden, um nötigenfalls durch Zugabe von Kupfer- oder Cyanidlösungen bekannten Gehaltes das vorgeschriebene Verhältnis herstellen zu können. Dieses Verfahren ist natürlich etwas umständlich. Günstiger soll die Titration verlaufen, wenn der zu titrierenden Lösung ein starker Überschuß an $KAg(CN)_2$ zugegeben wird, so daß etwa 10—15mal so viel Silber wie Kupfer in der zu titrierenden Lösung vorhanden ist. Bei Gegenwart von wenig Ammoniak und Kaliumjodid wird bis zur bleibenden Trübung titriert. Die Nachprüfung dieser Methode gab gelegentlich ebenfalls Abweichungen, vor allem oft wesentlich nach unten, und sie scheint ebenfalls nur für bestimmte engere Konzentrationsbereiche einwandfrei verwendbar zu sein.

Tabelle VII
(Titration von CN' mit $Zn^{\cdot\cdot}$).

Angewendete Lösung KCN-Lösung *ccm*	Angewendete Lösung $K_3Cu(CN)_4$-Lösung *ccm*	Zusätze	Verbrauchte $ZnCl_2$-Lösung *ccm*			
2	—	—	theor. 2,3 *ccm* bei 1 Zn : 4 CN			
2	—	—	3,95	4,3		
2	—	NH_4Cl	2,4	2,45	2,45	
2	—	$BaCl_2$, $MgCl_2$ (filtr.)	unbrauchbar			
		$BaCl_2$, $MgCl_2$ (filtr.)				
2	—	NH_4Cl	2,7	2,7	2,6	
2	2	—	4,75	4,15		
2	2	NH_4Cl	3,55	3,55	3,45	3,30
2	2	$BaCl_2$, $MgCl_2$ (filtr.)	4,2	4,4	4,7	4,65
			4,6	4,5		
		$BaCl_2$, $MgCl_2$ (filtr.)				
2	2	NH_4Cl	3,9	3,8	3,2	3,1

Zusammenfassung.

Die unmittelbare Titration von cyankalischen Kupferlösungen mit $CuSO_4$, analog der Titration von cyankalischen Silberlösungen mit $AgNO_3$, wobei in einem einzigen Arbeitsgang freies Cyanid und Komplex bestimmt werden, gelingt nicht. Auch mit Silber und verschiedenen anderen Ionen ist die Titration nicht möglich.

Für die potentiometrische Titration von Kupferkaliumcyanid-Lösungen ist QuecksilberI-nitrat bei Anwendung eines verquickten Platindrahtes als Indikatorelektrode gut geeignet. Da es aber für die genaue Titration von freiem Cyanid und von cyanidhaltigem Kupferkaliumcyanid nicht gebraucht werden kann, wird vorteilhafter das auch für diese Fälle ausgezeichnet verwendbare QuecksilberII-nitrat ange-

wendet. Wegen der schwach sauren Reaktion der Titerlösungen wird der zu titrierenden Lösung Natriumacetat zugegeben. Zur Beseitigung der schädlichen Wirkung meist vorhandener Carbonat-Ionen wird Bariumchlorid zugesetzt.

Die schädliche Wirkung geringer Mengen Alkalihydroxyd in der Cyanidlösung kann durch Zugabe von $MgCl_2$ aufgehoben werden. Bei Anwesenheit größerer Mengen treten auch bei Zusatz von $MgCl_2$ noch geringe Schwankungen in den Titrationswerten ein.

Die unmittelbare Bestimmung von CN' neben $Cu(CN)_4'''$ gelingt auch mit Quecksilber nicht. Freies Cyanid kann neben Kupfercyanidkomplexen durch Titration mit $ZnCl_2$ bis zur bleibenden Trübung bestimmt werden. Die potentiometrische Titration mit Zink-Ionen gelingt nicht. Es bestehen noch gewisse Unsicherheiten, bzw. vorläufig ungeklärte Unstimmigkeiten mit den Beobachtungen anderer Autoren. Die Titration mit $ZnCl_2$ dürfte sich aber immerhin besonders für Serienanalysen praktisch gut verwerten lassen. Da die unmittelbare potentiometrische Titration des Gesamtcyanides (freies + komplex gebundenes) mit QuecksilberII-nitrat sehr rasch und mit großer Genauigkeit geschieht, steht nichts im Wege, das freie Cyanid indirekt nach der ebenfalls sehr genau durchführbaren Ermittlung des Kupfergehaltes zu errechnen. Dabei ist naturgemäß eine bestimmte Zusammensetzung des Kupferkomplexes, $K_3Cu(CN)_4$, zugrunde gelegt, was im allgemeinen zulässig sein dürfte. Wenn der Titer der QuecksilberII-Lösung von vornherein auf Kupferkomplexlösungen bekannten Gehaltes eingestellt wird und nicht durch gravimetrische Quecksilberbestimmung erfolgt, fallen auch Fehlerquellen, die etwa in wechselnder Zusammensetzung des Komplexes liegen sollten, weitgehend weg.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen.

Von

Margot Goehring.

[Eingegangen am 27. Januar 1942.]

Bei dem nassen Aufschluß von Kupferkiesen kommt es bekanntlich[1]) sehr häufig zur Abscheidung von schwer oxydierbarem Schwefel. Es ist deshalb wiederholt empfohlen worden, diese Mineralien durch Schmelzaufschlüsse der Schwefelbestimmung zugänglich zu machen. Durch die alkalische Schmelze wird die Kieselsäure aus der Gangart des Erzes in wasserlösliches Metasilicat übergeführt; deshalb muß bei solchen Erzen,

[1]) Vgl. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 1. Teil, S. 510 (1932).

die reich an Gangart sind, der Bestimmung der Schwefelsäure die zeitraubende Abscheidung der wasserunlöslichen Kieselsäure vorangehen. Ein weiterer Nachteil der Schmelzverfahren liegt darin, daß auch Erdalkalisulfat, das in der Gangart vorhanden sein kann (z. B. Schwerspat), vollständig aufgeschlossen wird. Die Schwefelwerte, die man erhält, ergeben dann zwar ein sehr genaues Bild von dem Gesamtschwefelgehalt der Probe, gestatten aber keine absolut sicheren Rückschlüsse auf den Gehalt des Kieses an nutzbarem Schwefel.

Bei der Methode der Sinteroxydation, wie sie zur Bestimmung des Schwefels in Pyrit z. B. G. Vortmann[1]) beschrieben hat und wie sie dann von F. Feigl und Regina Schorr[2]) zum Aufschluß anderer sulfidischer Mineralien verwendet worden ist, wird der Schwefel vollständig in Sulfat übergeführt, ohne daß die Masse zum Schmelzen kommt. Dabei treten die für die Schmelzverfahren beschriebenen Schwierigkeiten nicht auf. Während Vortmann sowie Feigl und Regina Schorr als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat vorschlagen, versuchte ich Natriumwismutat anzuwenden, das ja neuerdings nach der Darstellungsweise von E. Zintl und K. Scheiner[3]) leicht zugänglich ist. Das Wismutat erschien besonders geeignet, weil es bei Temperaturen von einigen hundert Grad im Gegensatz zum Kaliumpermanganat noch thermodynamisch stabil ist, ein Versprühen von Substanz infolge von Gasentwicklung (O_2) also nicht befürchtet zu werden braucht.

Es zeigte sich, daß bei Kupferkiesen schon nach verhältnismäßig kurzem Erhitzen auf 600° der sulfidische Schwefel von Wismutat zu Sulfat oxydiert wird; dabei sintert die Masse zu einem etwas gröberen Pulver, schmilzt aber nicht. Die in der Gangart vorhandene Kieselsäure wird bei diesem Vorgang nicht verändert. Eisenkiese, z. B. Pyrit, die schon bei beginnender Rotglut schmelzen, muß man vor der eigentlichen Sinteroxydation zunächst mit dem Oxydationsmittel zusammen kurze Zeit auf eine niedrigere Temperatur vorerhitzen; dann kann man bei 600° glühen, ohne daß man befürchten muß, daß die Masse schmilzt. Porzellantiegel werden durch die Sinteroxydation mit Wismutat nicht angegriffen, wenn man die Temperatur von 600° nicht wesentlich überschreitet. Die Substanz läßt sich nach dem Erhitzen sehr leicht aus dem Tiegel entfernen; man kann das lockere Pulver einfach aus dem Tiegel herausschütten. Die Masse kann in Salzsäure gelöst werden. Nach dem Abfiltrieren der Gangart trennt man Wismut und Schwefelsäure am besten nach dem Verfahren, das F. W. Küster und A. Thiel[4]) für die Trennung von EisenIII- und Sulfat-Ion vorgeschlagen haben. Eine der-

[1]) Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, 5. Aufl., S. 39 (1922). — [2]) Diese Ztschrft. **63**, 10 (1923). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **245**, 32 (1940). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **19**, 97 (1899).

artige Trennung wäre ja auch bei Abwesenheit von Wismut notwendig, da die Mineralien fast stets eine größere Menge Eisen enthalten; der Zusatz von Wismut erschwert die Arbeitsweise nicht. Es empfiehlt sich nicht, das mit Ammoniak ausgefällte Eisen- und Wismutoxydhydrat vor der Bariumsulfatfällung abzufiltrieren. Man erhält wesentlich bessere Ergebnisse, wenn man das Sulfat in der ammoniakalischen Lösung zu dem Oxydhydratniederschlag hinzufällt und dann Wismut und Eisen durch Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung bringt; außerdem kommt man bei dieser Arbeitsweise auch noch mit einer Filtration weniger aus. Der Bariumsulfatniederschlag ist rein weiß, frei von Wismut und Eisen und gut filtrierbar.

Zinkblenden lassen sich nach diesem Verfahren nicht aufschließen. Ich konnte noch nach sechsstündigem Sintern mit Wismutat Sulfidschwefel in der Probe feststellen.

Arbeitsvorschrift.

1. Aufschluß von Kupferkiesen und Fahlerzen.

0,1 *g* des Untersuchungsmaterials wird in einem Porzellantiegel mit 0,5 *g* nicht zu fein gepulvertem Natriumwismutat[1]) gemischt. Man stellt den Tiegel dann 1 Stde. lang in einen auf 600° geheizten Muffelofen. Wenn die Masse gesintert ist, läßt man den Tiegelinhalt etwas abkühlen, schüttet ihn in ein Becherglas und nimmt ihn dann mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure auf. Der Tiegel wird mehrmals mit Salzsäure und heißem Wasser ausgespült. Man erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis der ungelöste Rückstand sehr hell aussieht und nur noch aus Gangart besteht. Die Lösung wird durch ein weiches Filter gegossen; den Rückstand wäscht man gut mit heißem Wasser aus. Nun erhitzt man die Flüssigkeit, deren Menge etwa 200 *ccm* betragen soll, bis nahe zum Sieden und versetzt unter ständigem Rühren mit einer heißen 2 n-Ammoniaklösung, bis die Lösung eben nach Ammoniak riecht. Dann läßt man in dünnem Strahl etwa 5 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung zufließen, rührt um und säuert nach einiger Zeit wieder kräftig mit Salzsäure an. Man läßt den Bariumsulfatniederschlag mindestens 2 Stdn. in der Kälte absitzen. Dann gießt man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter und erwärmt den Niederschlag einige Minuten mit etwa 10 *ccm* einer 2 n-Salzsäure. Nun sammelt man das Bariumsulfat auf dem Filter und wäscht es zweimal mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure und dann mehrmals gründlich mit heißem Wasser aus. Das Bariumsulfat wird wie üblich geglüht und gewogen.

---

[1]) Verwendet wurde ein peroxydfreies Natriumwismutat mit 67,3% Wismut, wie es zur Bestimmung des Mangans im Handel ist.

2. Aufschluß von Pyrit.

0,1 *g* Probe erhitzt man mit 0,5—1 *g* Natriumwismutat[1]) 1 Stde. lang auf 400° und dann 1—2 Stdn. auf 600°. Im übrigen verfährt man, wie das unter 1. beschrieben ist.

Beleganalysen.

	Sinteroxydation mit Wismutat	Nasser Aufschluß (nach Lunge-Hintz-Weber)	Schmelzmethode (nach R. Fresenius*)
Kupferkies I	23,4% S	23,9% S	
Kupferkies II ...	19,9% S	19,9% S	
Kupferkies III ..	16,9% S	16,8% S	17,0% S
Kupferkies III ..	17,2% S		17,0% S
Fahlerz I	19,9% S	19,9% S	
Fahlerz II	19,8% S	19,8% S	
Fahlerz III	16,2% S	15,9% S	
Eisenkies I	36,3% S		
Eisenkies I	36,6% S	36,4% S	

* Zu den Arbeitsvorschriften vgl. H. und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 3. Aufl., S. 291 und 293 (1940).

Herr Professor Dr. R. Fresenius war so freundlich, mir einige in seinem Laboratorium analysierte Schwefelkiesproben für weitere Beleganalysen zu überlassen. Die damit erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung des Schwefelkieses	Sinteroxydation mit Wismutat*	Nasser Aufschluß (nach Lunge-Hintz-Weber)	
		Goehring*	Laboratorium Fresenius**
1629 Sulitjelma Magnetkies	38,5% S	39,0% S	39,32% S
1645 Orkla Feinkies	39,4% S	39,7% S	39,80% S
1675 Flotationskies.....	41,4% S	41,6% S	41,38% S
1677 Meggener Kies	38,5% S	38,8% S	39,21% S
1702 Slupia Nowa Kies ..	48,7% S	48,8% S	49,01% S
1790 Björkaasen Feinkies .	47,5% S	48,0% S	48,03% S

* Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen.
** Mittelwerte aus je drei Bestimmungen.

Bemerkungen.

Die untersuchten Kupferkiese enthielten bis zu 35% Gangart. Blei war nur im Sulitjelma Magnetkies und im Meggener Kies nachweisbar.

[1]) Es ist zweckmäßig, bei einem Schwefelgehalt der Probe bis zu 20% 0,5 *g* Wismutat zu verwenden; schwefelreichere Proben werden mit 1 *g* Wismutat aufgeschlossen.

Arsen und Antimon, wie es in den Fahlerzen enthalten war, störte die Schwefelbestimmung nicht.

Versuche, die Oxydationszeit von 1 Stde. auf ½ Stde. abzukürzen, führten zu keinem guten Ergebnis. Trotzdem ist die Zeitdauer einer Bestimmung wesentlich kürzer als die einer Analyse nach Lunge oder nach einem der Schmelzverfahren.

Das Verfahren ist nicht für Schiedsanalysen gedacht, es eignet sich dagegen, wie die Beleganalysen zeigen, gut zur raschen Orientierung über den Schwefelgehalt von Kiesen, insbesondere von gangartreichen Kupferkiesen.

Ich danke Herrn Professor Dr. H. Stamm für sein förderndes Interesse und Fräulein stud. chem. U. Feldmann für ihre experimentelle Mitarbeit.

Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Nachweis von Oxalsäure neben Citronensäure.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 15. Januar 1942.]

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich mich mit dem Nachweis von Oxalsäure neben Weinsäure beschäftigt, indem ich von der verschiedenen Löslichkeit der Salze dieser beiden Säuren mit Hexamethylentetramin in 95%igem Alkohol Gebrauch machte.

Die Probe wurde durchgeführt, indem Hexamethylentetramin zur ätherischen Lösung der Säure hinzugesetzt wurde, die dann mit 95%igem Alkohol verdünnt wurde. Beim Vorgehen nach der angegebenen Arbeitsweise gestattete die auch nach Verdünnung mit Alkohol andauernde Trübung die Gegenwart von Oxalsäure auch dann zu erkennen, wenn die ätherische Lösung nur 0.02% davon enthielt. War hingegen die ätherische Lösung gleichzeitig mit Weinsäure gesättigt, so war die Oxalsäure nur dann wahrzunehmen, wenn sie darin mindestens in einer Menge von 0.06% enthalten war. Ich hatte damals angedeutet, daß ich die Beobachtungen auch auf die Citronensäure ausgedehnt hatte, deren Hexamethylentetraminsalz dieselbe Eigenschaft einer geringeren Löslichkeit in 95%igem Alkohol gegenüber dem Hexamethylentetramin-Oxalat aufweist. Wenn man mit einer mit Citronensäure gesättigten ätherischen Lösung arbeitet, verschwindet daher auch in diesem Falle der anfangs erhaltene Niederschlag nach Zugabe von Alkohol. Ich hatte ebenfalls

[1]) Diese Ztschrft. **122**, 28 (1941).

darauf hingewiesen, daß, wenn die ätherische Lösung mit Citronensäure gesättigt ist und gleichzeitig Oxalsäure enthält, die Gegenwart dieser letzteren nur dann festgestellt werden kann, wenn sie in einer Mindestmenge vorhanden ist, die viel größer ist als die im Falle der Weinsäure angegebene.

Ich berichte nun über den Verlauf solcher Untersuchungen und über die Ausführungsweise der Probe zum Nachweis von Oxalsäure neben Citronensäure.

Wenn man in der für Weinsäure angegebenen Weise vorgeht, also zu 1 *ccm* mit Citronensäure gesättigter ätherischer Lösung, die auch Oxalsäure enthält, 1 Tropfen einer 2%igen Lösung von Hexamethylentetramin in 95%igem Alkohol hinzufügt, schüttelt und dann mit 1 *ccm* 95%igem Alkohol verdünnt, so ist die Oxalsäure nur dann zu erkennen, wenn sie wenigstens in einer Menge von 0,2% vorhanden ist, und zwar in einer mehr als dreimal so großen Menge wie im Fall der Weinsäure. Bei Konzentrationen von Oxalsäure von weniger als 0,2% führt der Versuch zu nicht genau bestimmbaren Ergebnissen, während sie bestimmbar werden, sobald man statt einer 2%igen eine 4%ige alkoholische Lösung von Hexamethylentetramin verwendet. Auf diese Weise ist es möglich, die Oxalsäure in einer mit Citronensäure gesättigten ätherischen Lösung zu erkennen, auch wenn die Oxalsäure nur in einer Menge von 0,1% darin enthalten ist. Dabei muß man berücksichtigen, daß bei niedrigeren Oxalsäuregehalten nach Zusatz von Alkohol der Niederschlag verschwindet, um nach etwa 5 Min. wieder zu erscheinen, vorausgesetzt, daß der Oxalsäuregehalt wenigstens die schon angegebene Grenze von 0,1% erreicht.

Was die praktische Anwendung der Probe anbelangt, so ist zu bemerken, daß nach E. Bourgoin[1]) 100 Teile Äther bei 15° 1,266 Teile Oxalsäure und 2,226 Teile Citronensäure lösen, so daß die Lösung, mit der man die Probe ausführt, aus einer angemessenen Menge der Mischung beider Säuren in festem Zustande hergestellt werden kann; man kann aber auch in der Weise vorgehen, daß man mit demselben Anteil Äther verschiedene Anteile der Mischung auszieht, um in beiden Fällen außer der Sättigung mit Citronensäure eine Konzentration von Oxalsäure zu erzielen, die zur Ausführung des Versuches genügt. Gleichfalls kann die Konzentration der Oxalsäure in der ätherischen Lösung dadurch erhöht werden, daß man deren Volumen durch Verdampfen eines Teiles des Äthers vermindert; es trennt sich so ein Teil der Citronensäure ab, und die Konzentration der Oxalsäure wird dadurch erhöht.

Zur Ausführung des Versuches kann man folgendes Verfahren benutzen: Man geht von der Mischung der beiden Säuren in festem Zustand

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris (2) **29**, 243 (1878); vgl. diese Ztschrft. **17**, 502 (1878). Nach E. O. v. Lippmann, [Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1650 (1879)] lösen 100 Teile wasserfreier Äther 9.123 Teile Citronensäure.

aus und behandelt sie warm mit Äther, wobei man berücksichtigt, was oben über die Herstellung der zu prüfenden Lösung und über die etwaige Erhöhung der Konzentration der Oxalsäure durch allmähliches teilweises Verdampfen des Lösungsmittels dargelegt worden ist. Zu 1 *ccm* der so erhaltenen ätherischen Lösung gibt man 1 Tropfen einer 4%igen Lösung von Hexamethylentetramin in 95%igem Alkohol, schüttelt und fügt dann 1 *ccm* 95%igen Alkohol hinzu. Je nach der Menge der vorhandenen Oxalsäure bleibt die Flüssigkeit trübe oder klärt sich. Wenn nach 5 Min. die klare Flüssigkeit trübe wird, ist die Gegenwart von mindestens 0,1% Oxalsäure erwiesen.

Catania, Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

Über Piperazinbestimmung.

IV. Mitteilung[1]).

Bromoacidimetrische Bestimmung.

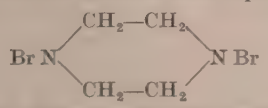
Von

A. Castiglioni.

(Eingegangen am 15. Januar 1942.)

Wenn man zu einer wäßrigen Lösung von Piperazin, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisiert worden ist, einen Überschuß an Bromwasser hinzufügt, scheidet sich ein intensiv gelb gefärbter Niederschlag ab. Ich habe diese Reaktion zur bromoacidimetrischen Titrierung des Piperazins benutzen wollen, und zwar nach der von L. Rosenthaler[2]) vorgeschlagenen Methode auf Grund der Titrierung der Bromwasserstoffsäure, die sich bei der Oxydation der zu bestimmenden Substanz durch das Bromwasser bildet. Aus der sich bildenden Bromwasserstoffsäure kann man die Menge der oxydierten Substanz errechnen.

Die von mir zu diesem Zweck angestellten Versuche haben gute Resultate ergeben, wenn man annimmt, daß unter der Einwirkung des Bromwassers sich das Dibrom-Derivat des Piperazins:



abscheidet, wie dies einige der nachstehend angeführten, nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren erzielten Ergebnisse bestätigen.

---

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **117**, 25 (1939). II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **119**, 118 (1940). III. Mitteilung: Diese Ztschrft. **121**, 347 (1941).

[2]) Pharm. Acta Helvetiae **6**, 179 (1931); **6**, 209 (1931); **7**, 45 (1932); **7**, 88 (1932); **7**, 223 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 119 (1934); **98**, 74 (1934).

Gegeben:	Gefunden:
g	*g*
0,0199	0,0197
0,0213	0,0215
0,0324	0,0323
0,0362	0,0361

Die Versuche zur Feststellung der Identität des so erhaltenen Niederschlages haben aber gezeigt, daß dieser nicht aus Dibrompiperazin bestehen kann. Nachstehende Tatsachen haben zu einer solchen Schlußfolgerung geführt:

Vor allem schmilzt der Niederschlag unter Zersetzung bei 69—70° statt bei 79—80°, wie F. D. Chattaway und W. H. Lewis[1]) angegeben haben, und die Bestimmung des gesamten Broms führt zu viel höheren Werten als die des Dibrompiperazins. Tatsächlich sind 78.33% Brom gefunden worden, in guter Übereinstimmung mit der Formel $C_4H_{10}N_2Br_4$, nach der sich ein Bromgehalt von 78.80% errechnet und die der Anlagerung von vier Bromatomen an jedes Piperazinmolekül entspricht. Wenn man außerdem den Niederschlag mit einer Kaliumjodidlösung in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff schüttelt, so nimmt letzterer die für Jodlösungen in diesem Lösungsmittel charakteristische violette Färbung an. Auch entwickelt der Niederschlag beim Abstehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam Brom, und zwar leichter bei schwacher Erwärmung: Nach einem Abstehen von 4 Tagen im Trockenapparat über konz. Schwefelsäure war der Bromgehalt auf 77.38% herabgesunken. Schließlich hellt sich die Färbung des Niederschlages unter Einwirkung einer sehr verdünnten Natriumhydroxydlösung auf, wird endlich ganz strohgelb und in der Lösung trifft man Brom-Ionen an. Der so erhaltene Rückstand besteht aus Dibrompiperazin, das bei 79—80° unter Zersetzung schmilzt.

Br gefunden 65.29%: berechnet für $C_4H_{10}N_2Br_2$ 65.57%.

Ohne auf die Art und Weise, in der das Brom an das Piperazinmolekül gebunden ist, näher einzugehen, und indem ich mir vorbehalte, später darauf zurückzukommen, möchte ich nur darauf hinweisen, daß das oben erwähnte Verhalten und die verschiedene Acidität der Flüssigkeit, in der die Bromierung erfolgt ist (nach untenstehendem Arbeitsvorgang), beweisen, daß sich zwei von den vier Bromatomen in anderer Form als in der den gewöhnlichen Bromderivaten eigenen in der in Frage stehenden Verbindung vorfinden. Es ist noch zu bemerken, daß es wohl wahr ist, daß A. Schmidt und G. Wichmann[2]) durch Einwirkung von Bromwasser auf Piperazin-Chlorhydrat einen Niederschlag erhalten haben, den sie wegen der Analogie seiner Darstellung mit der des Dichlorpipera-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **87**, 951 (1905). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 3244 (1891).

zins als Dibrompiperazin ansahen; sie haben aber ihre Hypothese durch keine analytische Angabe erhärtet und darauf hingewiesen, daß der Niederschlag spontan Brom verliert. Außerdem haben F. D. Chattaway und W. H. Lewis[1]) durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf Dibrompiperazin eine Verbindung erhalten, der sie die Formel $Br.N:[CH_2.CH_2]_2:N.Br.2HBrO$ zuschrieben und aus der sie unter Einwirkung von Kaliumhydroxyd das Dibrompiperazin zurückgewannen, ganz ähnlich wie dies bei dem durch Einwirkung von Bromwasser auf Piperazin erhaltenen Produkt geschieht.

Wenn man also von einer neutralen Lösung eines Piperazinsalzes (dessen Säure natürlich nicht mit Bromwasser reagiert) ausgeht und nachdem man den Überschuß des hinzugesetzten Broms und den gebildeten Niederschlag beseitigt hat, so ist die Verschiedenheit in der Acidität der Flüssigkeit, die vier Äquivalenten an Säure entspricht, zur Hälfte auf die bei der Bromierung des Piperazins gebildete Bromwasserstoffsäure und zur anderen Hälfte auf das Freiwerden der an das Piperazin gebundenen Säure zurückzuführen.

Zur Piperazinbestimmung kann man daher in der Praxis folgendermaßen verfahren: Die das Piperazin enthaltende wäßrige Lösung wird genau neutralisiert (Indikator Phenolphthalein), und zwar mittels 0.1 n-Salzsäure oder 0.1 n-Natronlauge, je nachdem sie anfangs basisch oder sauer reagiert, und dann zu einem Überschuß frisch bereiteten Bromwassers hinzugesetzt. Nach einigen Minuten filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn sorgfältig bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. In das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat leitet man einen Luftstrom ein, bis es gänzlich entfärbt ist. Sodann setzt man eine bekannte Menge (einen Überschuß) einer 0.1 n-Natronlauge zu und titriert mit 0.1 n-Schwefelsäure den Überschuß an Natriumhydroxyd unter Benutzung des Phenolphthaleins als Indikator zurück. Aus der so bestimmten Natriumhydroxydmenge berechnet man den Piperazingehalt, wobei man berücksichtigt, daß je vier Moleküle Natriumhydroxyd einem Molekül Piperazin entsprechen.

Die Bestimmung kann auch in Gegenwart von Weinsäure und Saccharose ausgeführt werden.

Catania, Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

---

[1]) a. a. O.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Milch und anderen Flüssigkeiten.

Von

Arnaldo Foschini und **Mario Talenti.**

[Eingegangen am 8. September 1941.]

Im Verlauf von Untersuchungen, die wir bei der Milch hinsichtlich der durch den Transport hervorgerufenen Veränderungen anstellten, hatten wir den Gehalt der Milch an Kohlendioxyd festzustellen. Unsere gleichzeitig durchgeführten Arbeiten über die Verbesserung und Konservierung der Milch werden wir später veröffentlichen.

Aus der Fachliteratur geht hervor, daß Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlendioxyds in der Milch bisher nur von wenigen Forschern durchgeführt worden sind [F. Hoppe-Seyler[1]), Z. Setchenow[2]), E. Pflüger[3]), W. Thörner[4]), C. E. Marshall[5]), L. L. van Slyke und J. C. Baker[6]), F. E. Rice und A. L. Markley[7])] und nur wenig übereinstimmende Resultate ergeben haben.

Thörner besonders beschrieb im Jahre 1894 ein von ihm angewendetes Verfahren, wobei er allerdings zu Ergebnissen kam, die von denen der vor ihm genannten Forscher erheblich abwichen. Wie wir bereits anführten, kamen übrigens auch diese anderen Forscher nicht zu untereinander übereinstimmenden Ergebnissen.

Das Verfahren von Thörner entfernt sich nicht weit von dem üblichen Siedeverfahren, das zur Feststellung der freien oder teilweise gebundenen Kohlensäure im Wasser angewendet wird. Der wesentliche Unterschied besteht nur darin, daß Thörner unter vermindertem Druck und mit einer gewissen Vorsicht beim Erhitzen arbeitet, um auf diese Weise die nachteilige Schaumbildung zu verringern.

Die bei uns nach dem gewöhnlichen Siedeverfahren vorgenommenen Versuche haben bestätigt, daß beim Erreichen einer bestimmten Temperatur eine heftige Schaumentwicklung auftritt, so daß die Milch überkocht und in die zum Auffangen der Gase vorgesehene Gasmeßbürette eindringt, ganz zu schweigen von dem Niveauanzeiger. Man darf aber das Erhitzen nicht unterbrechen, weil sonst die Salzlösung zurückgesaugt wird, in den die Milch enthaltenden Glaskolben eindringt und diesen füllt, um schließlich vermischt mit Milch wieder auszutreten, wenn das Erhitzen wieder einsetzt.

---

[1]) Virchows Arch. f. pathol. Anat. **17**, 417 (1859). — [2]) Ztschrft. f. ration. Med. **10**, 285 (1861). — [3]) Arch. ges. Physiol. (Pflüger) **2**, 166 (1869). — [4]) Chem. Ztg. **18**, 1845 (1894). — [5]) Michigan Agr. Exp. Station, Special Bull. 16 (1902). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **40**, 335 (1919). — [7]) Journ. of Dairy Science **7**, 469 (1924).

Wir sind der Auffassung, daß hier eine Fehlerquelle vorliegt, insofern als Milch, die aus dem Glaskolben tritt und noch nicht frei von Kohlendioxyd ist, für die Untersuchung ungeeignet ist.

Wir gingen nunmehr wie Thörner vor und blieben grundsätzlich bei seinem Verfahren, suchten aber eine Arbeitsweise, die darauf hinauslief, durch stärker verminderten Druck ohne hohe Temperaturen das Ausscheiden der Gase aus der Milch zu beschleunigen. Die Ergebnisse waren schlecht, denn einerseits blieb die Schaumbildung bestehen und andererseits reichte die Gasmeßbürette nicht für das vergrößerte Gasvolumen aus.

Da sich in den genannten Apparaten auch keine schaumhindernden Flüssigkeiten (z. B. Amylalkohol, Octylalkohol u. a.) verwenden lassen, weil die Ausdehnung der Milch während des Erhitzens ein Eindringen solcher Flüssigkeiten in die Gasmeßbürette bewirken und damit die oben beschriebenen Schwierigkeiten verursachen würde, haben wir uns entschlossen, ein eigenes, für alle Fälle anwendbares Verfahren zur genauen Bestimmung des Kohlendioxyds zu entwickeln. Hierbei ist an Flüssigkeiten gedacht, die nicht sehr viel Kohlendioxyd enthalten, beim Erhitzen aber schäumen.

Obengenanntes Verfahren wird dann angewendet, wenn man nicht — wie es L. L. van Slyke und J. C. Baker[1]) getan haben — auf die anfänglich von D. D. van Slyke[2]) vorgeschlagenen Apparate zur Feststellung der Alkalireserven des Blutes zurückkommen will, die, von nur 1 oder 2 *ccm* Flüssigkeit ausgehend, nach unserer Auffassung leicht zu nicht unterschätzbaren Fehlern führen, besonders bei Flüssigkeiten, wie eben Milch, die nur kleine Mengen an Kohlendioxyd enthalten können.

Unser Apparat hatte folgende wesentliche Anforderungen zu erfüllen:

Er sollte 1. mit Unterdruck arbeiten, um das Entbinden des Kohlendioxyds aus der Flüssigkeit zu erleichtern, 2. eine erhebliche Menge Flüssigkeit zum Sieden bringen, ohne daß der Schaum übersteigt oder die Bestimmung sonstwie behindert wird, 3. die vollkommene Erfassung und Bestimmung des sich entwickelnden Kohlendioxyds ermöglichen.

Was diesen letzten Punkt anbelangt, so dachten wir zuerst an eine Absorption des Kohlendioxyds in Apparaten, die eine Lösung von Kaliumhydroxyd enthielten, und anschließende gewichtsmäßige Bestimmung. Aber abgesehen von der delikaten Natur des Verfahrens bestand die Schwierigkeit, bei dem angewendeten Unterdruck die Feuchtigkeit zurückzuhalten, die sich in den Kölbchen selbst entwickelt. Aus diesem Grunde haben wir uns endgültig dafür entschieden, die Gase durch Zylinder mit Baritwasser austreten zu lassen und dann den Überschuß an freiem Bariumhydroxyd zu titrieren.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **30**, 347 (1917); vgl. diese Ztschrft. **88**, 395 (1932).

Nach verschiedenen Versuchen erreichten wir das angestrebte Ziel durch den in Abb. 60 und 61 abgebildeten Apparat.

Der Apparat umfaßt im wesentlichen folgende Teile:

1. Einen mit Skala versehenen Siedezylinder von etwa 500 *ccm* Fassungsvermögen und etwa 6,5 *cm* Durchmesser. Der Zylinder geht an den beiden Enden je in ein kurzes

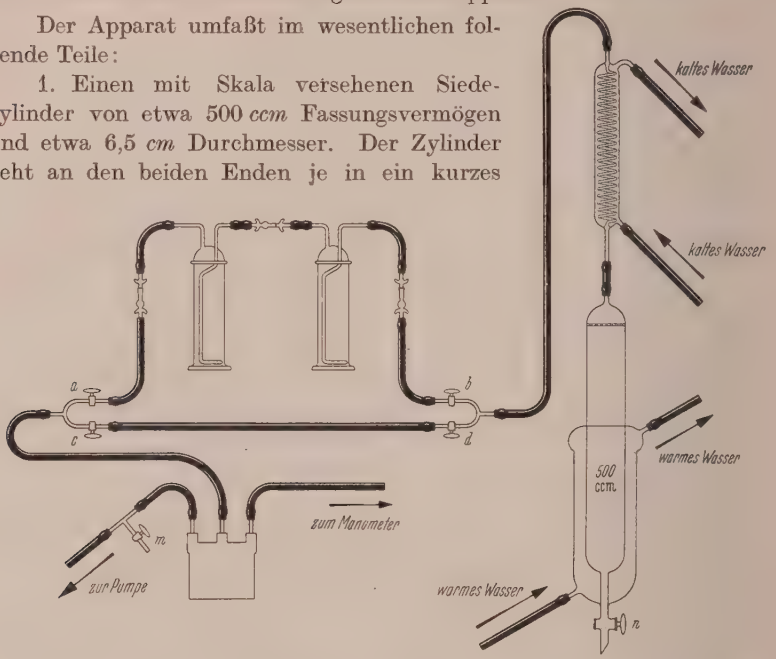


Abb. 60.

Ansatzrohr über, von denen das untere in der Form eines Clarino-Mundstücks ausgebildet und mit dem Hahn n versehen ist. Die untere Hälfte des Zylinders steckt in einem mit Wasser gefüllten Mantel, der je einen Ansatz für den Zulauf und den Ablauf von Wasser besitzt. Dieses wird auf einer zweckmäßigen Temperatur gehalten. Oben, im Zylinderinnern, befindet sich ein Schaumsieb. 2. Einen auf das Siedegefäß aufgesetzten Rückflußkühler von geeigneter Länge, so daß das Zurückfließen des kondensierten Wassers gewährleistet ist. 3. Zwei Waschflaschen von etwa 100 *ccm* Inhalt mit poröser Platte zu zweckmäßiger Gasreinigung (Nr. 83 G 1 des italienischen Kataloges „Vetro di Jena" Schott & Gen.), die hintereinandergeschaltet und mit Hilfe von Druckschläuchen einerseits mit dem Rückflußkühler und andererseits (durch eine Saugflasche) mit einer Vakuumpumpe verbunden sind. Die Waschflaschen lassen sich mittels der beiden Hähne a und b abschalten und stehen untereinander und mit den übrigen Teilen der Apparatur durch Schliffe

Abb. 61.

und Gummischlauchstücke in Verbindung. 4. Eine Doppelleitung hinter dem Hahn a und vor dem Hahn b, die einen Durchgang der Luft zwischen Verdampfer und Pumpe unter Ausschluß der Waschflaschen schafft und ebenfalls mit 2 Hähnen, c und d, versehen ist. 5. Glaskolben mit Schliffstopfen mit einer im Hals ausgebildeten Erweiterung; die Kolben tragen am Hals bei 20 *ccm* einen Teilstrich.

Arbeitsweise: In die Waschflaschen werden 50—70 *ccm* einer eingestellten, etwa 0,1 n-Bariumhydroxydlösung gegossen, wobei man sich einer Bürette bedient, die mit einer in zweckmäßiger Weise gegen das Kohlendioxyd der Luft geschützten Flasche verbunden ist. Die Waschflaschen werden untereinander durch die angeschlossenen Verbindungsstücke verbunden. Die Hähne a, b, m, n werden geschlossen, die Pumpe wird in Betrieb gesetzt. Das Ansaugen wird so lange fortgesetzt, bis das an der Saugflasche angeschlossene Manometer den verlangten Unterdruck anzeigt. Dieser Unterdruck wird dann durch eine halbe Drehung des Hahnes m auf gleicher Höhe gehalten. Dann öffnet man vorsichtig allmählich den Hahn a, um in den Waschflaschen den gleichen Unterdruck herzustellen. Ist dies erreicht, so schließt man den Hahn d. Mittels eines Gummischlauches, den man am unteren Ende des Zylinders anbringt und den man mit seinem anderen Ende in die zu prüfende Flüssigkeit hängt, saugt man dann 500 *ccm* von dieser Flüssigkeit in das Siedegefäß an, worauf man den Hahn n schließt und den Gummischlauch wieder abnimmt.

Darauf schließt man den Hahn b zur Hälfte, so daß der Gasstrom reguliert wird, und beginnt dann mit dem Erhitzen der Flüssigkeit, während man das Wasser in dem Heizmantel zirkulieren läßt. Zur Vermeidung einer übermäßigen Erhitzung wird natürlich vorher die Temperatur des Thermostaten in das richtige Verhältnis zu dem erzielten Unterdruck gebracht. Die Regulierung des Wasserkreislaufes in dem Heizmantel geschieht in der Weise, daß die im Zylinder befindliche Flüssigkeit erst dann zum Kochen kommt, wenn sich keine Gasblasen mehr bilden und der Durchgang von Gasen durch die Waschflaschen so verringert ist, daß man den Hahn b vollständig öffnen kann. Dann beginnt die intensive Erhitzung der Flüssigkeit, wobei immer darauf zu achten ist, daß das Brodeln in den Waschflaschen nicht zu stark wird. Unter dieser Voraussetzung fährt man mit dem Kochen fort, bis das Brodeln fast ganz aufgehört hat. Dann hält man den Wasserkreislauf an, befestigt am unteren Ende des Siedezylinders einen Gummischlauch, der in ein U-förmiges Natronkalkrohr mündet, und schließt den Hahn n so weit, daß während einiger Minuten ein langsamer Strom kohlendioxydfreier Luft in einzelnen Blasen durch den Apparat streicht.

Schließlich werden die Hähne n, b und a geschlossen, während die Hähne c und d geöffnet werden. Dann läßt man vom Hahn m aus wieder

Luft in den Apparat treten und unterbricht das Ansaugen. Nach vorsichtigem Öffnen des Hahnes b strömt Luft in die Waschflaschen ein. Den Niederschlag von Bariumcarbonat läßt man sich absetzen, die Waschflaschen nimmt man ab und filtriert ihren Inhalt durch ein trockenes Filter. Das Filtrat wird in Glaskölbchen gesammelt, die bei 20 *ccm* eine Marke aufweisen und ebenfalls trocken sind. Dann bestimmt man mittels Phenolphthaleins und 0,1 n-Salzsäure die Menge des überschüssigen Bariumhydroxyds, worauf man den Gehalt an Kohlendioxyd in Kubikzentimetern oder Milligrammen/Liter rechnerisch ermittelt.

Wir weisen darauf hin, daß die Verwendung einer schaumhindernden Flüssigkeit im Siedezylinder nicht unbedingt nötig ist, weil die Zylinderhöhe, das Schaumsieb und der Rückflußkühler ausreichen, um das Überlaufen der Flüssigkeit zu verhindern. Das ist selbst bei starkem Kochen der Fall.

Der verminderte Druck, mit dem wir im allgemeinen gearbeitet haben, lag bei 50—60 *mm* Quecksilbersäule. Demzufolge wurde die Temperatur des Thermostaten auf höchstens 50—55° C gehalten.

Der ganze Vorgang der Entbindung und Bestimmung des Kohlendioxyds dauert nicht länger als 1 Stde. Daher ist der Flüssigkeitsverlust in den Waschflaschen sehr gering und beeinträchtigt nur wenig die volumetrische Bestimmung.

Wir erwähnten, daß wir zwei Waschflaschen eingeschaltet haben. Dies geschah, um sicher zu sein, daß alles Kohlendioxyd zurückgehalten würde. Füllt man aber in die erste Waschflasche 70 *ccm* Baritwasser ein und geht so vor, daß sich kein allzu starker Gasstrom entwickelt, so wird sich in der zweiten Waschflasche, die 50 *ccm* Baritwasser enthält, überhaupt kein Niederschlag bilden, wenn der Gehalt an Kohlendioxyd nicht sehr hoch ist.

Ein Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß es die Untersuchung großer Flüssigkeitsmengen gestattet, so daß die in Prozenten ausgedrückten Fehler gering sind. Ein anderer Vorteil besteht darin, daß man die Probe mitnehmen kann und auf diese Weise Verluste an Kohlendioxyd vermieden werden.

Zur Kontrolle unseres Verfahrens gingen wir in der Weise vor, daß wir in destilliertes Wasser reines Kohlendioxyd perlen ließen und die Ergebnisse unserer Bestimmung denjenigen gegenüberstellten, die bei direkter Titration mit Phenolphthalein nach J. Tillmans und O. Heublein[1]) erhalten wurden. Auch das Austreiben des Kohlendioxyds durch Kochen wendeten wir zur Kontrolle an.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **20**, 617 (1910); vgl. diese Ztschrft. **51**, 691 (1912). — Siehe auch H. Klut, Ber. Deutsch. pharm. Ges. **29**, 344 (1919); Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 4. Aufl. Berlin (1922).

Die drei Untersuchungen wurden natürlich gleichzeitig durchgeführt. Jedesmal wurden die drei Proben aus dem gleichen Zylinder von 1 *l* Inhalt genommen. Davon wurden zuerst 500 *ccm* für unsere Methode abgesaugt, dann 100 *ccm* für das Verfahren nach Klut entnommen. Mit der übrigen Flüssigkeit füllten wir schließlich, ebenfalls durch Ansaugen, den Glaskolben, dessen Inhalt wir nach der Siedemethode untersuchten.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von Versuchen an:

Probe Nr.	Unsere Methode *mg* je Liter	Methode von Klut *mg* je Liter	Siedemethode *mg* je Liter
1	152,0	150,8	140,0
2	62,2	61,6	56,2
3	122,0	121,0	112,0
4	164,1	163,0	152,8
5	35,2	35,2	30,9
6	80,0	78,1	72,3
7	123,2	124,1	115,0

Wie ersichtlich, liegen unsere Werte im allgemeinen über den nach der Methode von Klut erhaltenen und jene wieder über denjenigen der Siedemethode.

Das Studium der Fehlerquellen der drei Methoden gibt Aufschluß darüber, daß obige Differenzen berechtigt sind. Aus den bereits oben erwähnten Gründen gibt die Siedemethode leicht zu niedrige Werte. Auch die Methode von Klut neigt, wenn auch in geringerem Maße, zu geringeren Ergebnissen durch Verlust von Kohlendioxyd. Dagegen werden nach unserer Methode infolge des Verlustes von Baritwasser in den Waschflaschen logischerweise zu hohe Ergebnisse erhalten. Die Differenz zwischen unserer Methode und derjenigen der direkten Bestimmung sind indessen so gering, daß sie nicht ins Gewicht fallen. Wir können sagen, daß sich unsere Ergebnisse dem tatsächlichen Gehalt an Kohlendioxyd derart nähern, daß die Methode dem beabsichtigten Zweck vollkommen entspricht.

Zusammenfassung.

Wir haben ein Verfahren ausgearbeitet und vorgeschlagen, das zur Bestimmung von Kohlendioxyd in freier, teilweise oder ganz gebundener Form dient und bei Flüssigkeiten angewendet werden kann, die keine große Menge davon enthalten und bei denen sich, wie bei der Milch, die bekannten Bestimmungsmethoden nicht anwenden lassen.

Unser Verfahren geht von dem Kochen einer größeren Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit aus, wobei das freiwerdende Kohlendioxyd in

Baritwasser aufgefangen wird. Hierbei findet ein Apparat Verwendung, der die Schwierigkeiten überwindet, die sich bisher der genauen Bestimmung in den Weg stellten.

Rom, Hygienisches Institut der kgl. Universität, Chemisches Laboratorium, August 1941.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler.

Colorimetrische, spektrophotometrische, photometrische und spektrographische Methoden. In Weiterverfolgung ihrer bisherigen Arbeiten über die Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie[1]) machen A. Thiel, H. Heinrich und E. van Hengel[2]) ergänzende Angaben über die Eisen II-Bestimmung mit α,α'-Dipyridyl. Hierbei stellen sie fest, daß die behaupteten Störungen durch Mangansalze[3]) kein erhebliches Hindernis bilden. Auch in diesem Falle genügt die Einhaltung eines p_H-Wertes zwischen 4 und 7, wie sie in acetatgepufferten Lösungen mit einem Molverhältnis der Essigsäure zu Natriumacetat zwischen 5 und 0,005 vorliegt. Dem gelegentlich durch Schwefelausscheidungen störenden Hydrogensulfit als Reduktionsmittel ist Sulfit oder Hydrochinon vorzuziehen. In saurer Lösung ist Sulfit verwendbar, in Lösungen, die Oxalat, Citrat oder Phosphat enthalten, muß wegen der Behinderung der reduzierenden Wirkung des Sulfits Hydrochinon genommen werden. Da Hydrochinon in alkalischen und in schwachem Ausmaß auch in neutralen Lösungen eine Eigenfarbe zeigt, arbeitet man bei Verwendung sowohl von Sulfit als auch von Hydrochinon am besten grundsätzlich in essigsaurer Lösung. Starke Mineralsäuren werden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Acetat abgestumpft, wozu man am besten eine 50%ige Ammoniumacetatlösung verwendet. Ein Überschuß davon bis zum Dreifachen der äquivalenten Menge schadet nicht.

Noch empfindlicher als mit α,α'-Dipyridyl ist die Reaktion des Eisen II-Ions mit o-Phenanthrolin. Die gebildete Eisen-Phenanthrolin-Verbindung ist noch farbstärker als der Dipyridylkomplex und zeigt ein etwas gelbliches Rot. Das Maximum der Extinktion liegt bei 510 $m\mu$; da das Beersche Gesetz bis zu einer Konzentration von 0,2 *mg* auf 100 *ccm* gilt, empfiehlt es sich, bis auf diesen Gehalt oder noch weiter zu verdünnen.

Bezüglich der Reduktionsmittel gilt im wesentlichen das gleiche wie für die Pyridylreaktion; da aber Hydrochinon sowohl in ammoniakalischer als auch noch in neutraler Lösung mit o-Phenanthrolin eine Eigenfärbung gibt, darf das Reagens bei Verwendung von Hydrochinon als Reduktions-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2491 (1937); vgl. diese Ztschrft. **117**, 177 (1939) und **118**, 273 (1939/40). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, 756 (1938). — [3]) F. Feigl, P. Krumholz und H. Hamburg, diese Ztschrft. **90**, 199 (1932).

mittel erst nach dem Ansäuern zugegeben werden. Bei Gegenwart von Phosphorsäure, Oxalsäure und Citronensäure wird Hydrochinon benutzt, bei Weinsäure Sulfit. Da Oxalsäure und Citronensäure die mit Phenanthrolin erzeugte Färbung schon wesentlich stören, wenn sie auch nur im Verhältnis von 100:1 gegenüber dem Eisen vorliegen, muß deren Menge unbedingt unterhalb dieser Konzentration gehalten werden. Da EisenIII-salz die Färbung des EisenII-komplexes mit Dipyridyl oder Phenanthrolin nicht stört, ist eine Bestimmung des zweiwertigen neben dem dreiwertigen Eisen-Ion möglich. Störungen können dagegen durch Kobalt verursacht werden, das mit Phenanthrolin eine gelbe Komplexverbindung bildet. Die grünliche Kupferverbindung besitzt beim Schwerpunkt des verwendeten SF 5-Filters (509 mμ) keine wesentliche Extinktion. Kieselsäure, Phosphorsäure, Titan, Aluminium, Zink, Blei, Silber, Magnesium, Mangan und Nickel stören nach Angabe der Verfasser nicht. Der Rhodanmethode (Ausschüttelverfahren) werden gegenüber den genannten Verfahren verschiedene Nachteile vorgeworfen, so die Umständlichkeit des Verfahrens, die Verwendung von Lösungen, die für die Haut und die Meßapparate zu aggressiv sind, und vor allem die sich aus der Leichtflüchtigkeit des Äthers ergebenden Fehlerquellen.

Mit der spektrophotometrischen Bestimmung des Eisens mittels o-Phenanthrolins befaßt sich auch eine ausführliche Arbeit von W. B. Fortune und M. G. Mellon[1]). Nach einer Beschreibung der Arbeitsweise diskutieren die Verfasser einige für die Farbreaktion wesentliche Gesichtspunkte. Bei einem Überschuß des Reagenses [die Komplexverbindung enthält nach F. Blau[2]) ein Eisen-Ion und drei Phenanthrolinmoleküle] ist die Farbintensität der Eisenkonzentration proportional, wodurch die Verwendung der Reaktion für quantitative colorimetrische Bestimmungen überhaupt erst möglich wird. Die in einer Abbildung wiedergegebenen Absorptionskurven für einen p_H-Bereich von 3,0—5,0 lassen ein Maximum der Absorption bei 508 mμ erkennen, ein zweites Absorptionsband befindet sich bei 474 mμ. Die höchste für die 1,00 *cm*-Zelle anwendbare Konzentration wurde zu 6 Teilen Eisen auf 1 Million festgestellt, die niedrigste noch verwertbare zu 0,1:1 Million, wobei noch 4,5% absorbiert werden. Untersuchungen über die Abhängigkeit vom p_H-Wert zeigten, daß die Absorptionskurven bei vollständiger Entwicklung des Farbkomplexes innerhalb eines p_H-Bereiches von 2—9 von diesem unabhängig sind; dies gilt für salzsaure, salpetersaure oder überchlorsaure Lösungen. Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat und Einstellung auf die gewünschte Säurestufe mit Ammoniak. Die Haltbarkeit der Komplexverbindung ist so gut, daß unter normalen Verhältnissen innerhalb 15 Tagen keine merkliche Änderung der Farbe beobachtet wurde, was durch besondere Belichtungsversuche noch erhärtet werden konnte. Als Reduktionsmittel ziehen die Verfasser Hydroxylaminchlorhydrat anderen ebenfalls zur Prüfung herangezogenen Reagenzien vor. Natrium- und Kaliumformiat stören, auch wenn sie völlig eisenfrei sind, wohl infolge der Bildung einer Eisen-Ameisensäureverbindung. Auch Formaldehyd gibt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 60 (1938). — [2]) Monatsh. f. Chem. **19**, 647 (1898); vgl. diese Ztschrft. **86**, 7 (1931).

wegen der Bildung einer Eisen-Formaldehydverbindung zu falschen Resultaten Anlaß. Über den Einfluß von Kationen, die außer dem Eisen anwesend sind, gibt im wesentlichen Tabelle I Aufschluß.

Tabelle I.

Ion	Zugegeben als	Höchstkonzentration *g* in 1 Million *ccm*	Höchstabweichung in Prozent des Eisengehaltes	p_H-Bereich
Aluminium . .	$AlCl_3$	500,0	keine	2,0—3,0
„ . .	„	250,0	1,4	2,0—5,0
Ammonium . .	NH_4Cl	500,0	keine	2,0—9,0
Antimon . . .	$SbCl_3$	30,0	keine	3,0—9,0
Arsen^{III}	As_2O_3	500,0	keine	3,0—9,0
Arsen^{V}	As_2O_5	500,0	keine	3,0—9,0
Barium	$BaCl_2$	500,0	keine	3,0—9,0
Beryllium . . .	$Be(NO_3)_2$	500,0	1,3	3,0—5,5
Blei	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	500,0	keine	2,0—9,0
Cadmium . . .	$Cd(NO_3)_2$	50,0	1,0*	3,0—9,0
Calcium	$Ca(NO_3)_2$	500,0	keine	2,0—9,0
Chrom	$Cr_2(SO_4)_2$	20,0	keine	2,0—9,0
Kalium	KCl	1000,0	keine	2,0—9,0
Kobalt	$Co(NO_3)_2$	10,0	1,5	3,0—5,0
Kupfer	$Cu(NO_3)_2$	10,0	keine	2,5—4,0
Lithium . . .	LiCl	500,0	keine	2,0—9,0
Magnesium . .	$Mg(NO_3)_2$	500,0	keine	2,0—9,0
Mangan	$MnSO_4$	500,0	keine	2,0—9,0
Molybdän . . .	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	100,0	keine	5,5—9,0
Natrium . . .	NaCl	1000,0	keine	2,0—9,0
Nickel	$Ni(NO_3)_2$	2,0	keine	2,5—9,0
Quecksilber^{I} . .	$Hg_2(NO_3)_2$	10,0	keine	3,2—9,0
Quecksilber^{II} .	$HgCl_2$	1,0	keine	2,0—9,0
Silber	$AgNO_3$	—	—	—
Strontium . . .	$Sr(NO_3)_2$	500,0	keine	2,0—9,0
Thorium . . .	$Th(NO_3)_4$	250,0	1,5	2,0—9,0
Uran	$UO_2(C_2H_3O_2)_2$	100,0	keine	2,0—9,0
Wismuth . . .	$Bi(NO_3)_3$	—	—	—
Wolfram . . .	Na_2WO_4	10,0	unbedeutend	2,5—9,0
Zink	$Zn(NO_3)_2$	10,0	keine	2,0—9,0
Zinn^{II}	H_2SnCl_4	10,0	keine	2,0—6,0
„	„	20,0	keine	2,0—3,0
Zinn^{IV}	H_2SnCl_6	20,0	keine	3,0—3,6
„	„	50,0	keine	2,5
Zirkon	$Zr(NO_3)_4$	50,0	1,8	2,0—9,0
„	„	100,0	2,2	3,0—9,0

* 15,0 *ccm* 0,1%ige o-Phenanthrolinlösung zusätzlich zugegeben.

Die Konzentration des Eisens betrug 2:1 Million. Es wurde reduziert mit 1,0 *ccm* 10%iger Hydroxylaminchlorhydratlösung. Der gewünschte p_H-Wert wurde mit Salzsäure oder Ammoniak eingestellt.

Das ChromIII-Ion ändert den Farbton der Lösung durch eine geringe Absorption im Rot und Violett, was sich aber nur in höherer als der angegebenen Konzentration bemerkbar macht. Wismut und Silber dürfen nicht zugegen sein, da sie mit o-Phenanthrolin Fällungen geben. Antimon bildet bei Konzentrationen von über 30:1 Million einen Niederschlag von basischem Salz. Beryllium fällt bei p_H-Werten von über 5,5 als Hydroxyd aus, bei p_H-Werten unter 3 bildet es mit dem o-Phenanthrolin eine Komplexverbindung. Cadmium, Quecksilber und Zink geben mit dem Reagens zwar ebenfalls Fällungen, jedoch kann man Störungen durch einen großen Überschuß an Phenanthrolin vermeiden, sofern die Mengen an besagten Ionen gering sind. Ist Molybdän als Molybdat-Ion zugegen, so darf der p_H-Wert keinesfalls unter 5,5 liegen. Nickel verursacht bei Konzentrationen von über 2:1 Million durch Bildung einer Nickel-Eisen-Phenanthrolinverbindung eine Verminderung der Absorption aller Wellen unter 540 mμ. Wolframat-Ion erzeugt bei Konzentrationen von über 5:1 Million durch Bildung einer Verbindung mit dem Eisen eine Erhöhung der Absorption im Bereich der höheren Wellenlängen.

Über den Einfluß der Anionen gibt Tabelle II (S. 418) Auskunft.

Bei allen diesen Versuchen wurde das Eisen mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert.

Für die Ausschaltung eines Einflusses vieler Anionen ist die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes von großer Bedeutung. Bei Konzentrationen bis zu 500:1 Million gibt Oxalat bei einer p_H-Zahl von über 6,0 und Tartrat bei p_H über 3,0 zu Störungen keinen Anlaß. Am stärksten wirkt sich das Cyanid-Ion aus, das mit dem Eisen ein sehr stabiles Komplex-Ion bildet, aus dem das o-Phenanthrolin nicht alles Eisen zu binden vermag. Dichromat hat bei Konzentrationen bis zu 20:1 Million keinen merklichen Einfluß. Nitrit stört bei Säurestufen von über 2,5 nicht; bei niedrigerem p_H-Wert bildet sich salpetrige Säure und es tritt Braunfärbung auf. Pyrophosphat in einer Konzentration von 50:1 Million verursacht Fehler bis zu 1%, wenn die p_H-Zahl 6,0 oder darüber beträgt; auch bei einer Konzentration von nur 20:1 Million wirkt es störend, wenn der p_H-Wert sich 5,5 nähert. Beim Thiosulfat ist der Einfluß des sich beim Stehenlassen der Lösung ausscheidenden Schwefels zu beachten. Die durch die Anionen hervorgerufenen Störungen lassen sich durch Auswahl des geeigneten p_H-Bereiches der Lösung allgemein weitgehend ausschalten.

H. W. Swank und M. G. Mellon[1]) empfehlen zur spektrophotometrischen Eisenbestimmung die Mercaptoessigsäure, die auch unter dem Namen Thioglykolsäure und Thioessigsäure bekannt ist. Da die Reaktion in ammoniakalischer Lösung verläuft, muß man das Ammoniumsalz der Säure als das eigentliche Reagens ansehen. Schon

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 7 (1938).

E. Lyons[1]) verwendete das Reagens zur Bestimmung des Eisens; er nahm an, daß das Eisen in der Verbindung zweiwertig ist und daß dreiwertiges Eisen durch das Reagens zur zweiwertigen Stufe reduziert wird, wodurch er erklären wollte, weshalb bei der colorimetrischen Bestimmung sowohl das zwei- als auch das dreiwertige Ion erfaßt wird. Zur Ausführung der Untersuchung verwenden die Verfasser eine 10%ige Lösung von Mercaptoessigsäure, die mit Ammoniak neutralisiert wird. 2 *ccm* dieser Lösung und 10 *ccm* 3 m-Ammoniak werden bei jeder Bestimmung für ein Endvolumen von 100 *ccm* zugesetzt. Die Eisenlösungen wurden aus reinem Eisen oder

Tabelle II.

Ion	Zugegeben als	Höchstkonzentration (*g* in 1 Mill. *ccm*)	Höchstabweichung in Prozent des Eisengehaltes	p_H-Bereich
Acetat	$NaC_2H_3O_2$	500,0	keine	2,0—9,0
Dichromat . .	$K_2Cr_2O_7$	100,0	Farbtonänderung	—
„ . .	$K_2Cr_2O_2$	20,0	keine	2,5—9,0
Borat Tetraborat	$Na_2B_4O_7$	500,0	keine	3,0—9,0
Bromid	NaBr	500,0	keine	2,0—9,0
Carbonat . . .	Na_2CO_3	500,0	keine	3,0—9,0
Chlorat	$KClO_3$	500,0	keine	2,5—9,0
Chlorid	NaCl	1000,0	keine	2,0—9,0
Citrat	$C_6H_8O_7$	500,0	keine	2,0—9,0
Cyanid	KCN	10,0	2,0	2,0—9,0
Fluorid	NaF	500,0	1,6	4,0—9,0
Jodid	KJ	500,0	keine	2,0—9,0
Nitrat	KNO_3	500,0	keine	2,0—9,0
Nitrit	KNO_2	500,0	keine	2,5—9,0
Oxalat	$(NH_4)_2C_2O_4$	500,0	keine	6,0—9,0
Perchlorat . .	$KClO_4$	100,0	1,2	2,0—9,0
Phosphat . . .	$(NH_4)_2HPO_4$	20,0	1,4	2,0—9,0
Pyrophosphat .	$Na_4P_2O_7$	50,0	1,0	6,0—9,0
„ .	„	20,0	1,0	5,5—9,0
Silicat	Na_2SiO_3	100,0	keine	2,0—4,5
„	„	50,0	keine	2,0—5,0
Sulfat	$(NH_4)_2SO_4$	500,0	keine	2,0—9,0
Sulfit	Na_2SO_3	500,0	keine	2,0—9,0
Tartrat	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	500,0	keine	3,0—9,0
Rhodanid . . .	KCNS	500,0	keine	2,0—9,0
Thiosulfat . . .	$Na_2S_2O_3$	500,0	keine *	3,0—9,0

* 10 Minuten nach Entwicklung der Farbe gemessen.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1916 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 362 (1928).

Eisen II-ammoniumsulfat hergestellt mit einem Überschuß an Schwefelsäure oder Salzsäure. Bei den Untersuchungen über die störende Wirkung fremder Ionen wurden auf je 100 *ccm* meist 0,10 *mg* Eisen verwendet. Wie aus einer der Originalarbeit beigefügten Kurventafel ersichtlich ist, liegt das Maximum der Absorption für die reine Verbindung bei 538 bis 540 $m\mu$. Die Stärke der Farbe ist von der Konzentration und der Form, in der das Reagens zugefügt wird, unabhängig. Auch die Ammoniakmenge kann in weiten Grenzen schwanken. Für die vorliegenden Untersuchungen legten die Verfasser eine p_H-Zahl von 10,1 für die auf 100 *ccm* gebrachte Lösung zugrunde. Die Färbung ist ohne weiteres bis 30 Min. haltbar, im zerstreuten Tageslicht bis 6 Stdn. und im Dunkeln etwa 12 Stdn. Verblaßte Lösungen können durch Durchblasen von Luft wieder aufgefrischt werden. Das Beersche Gesetz gilt in weitem Konzentrationsbereich.

Ein großer Vorzug der Mercaptoessigsäure liegt nach Angaben der Verfasser darin, daß die mit ihr erzeugte Farbe der Eisenverbindung von vielen Anionen unbeeinflußt bleibt, die bei Anwendung anderer Reagenzien stören. In Konzentrationen bis zu 500 *mg* in 100 *ccm* Lösung sind folgende Anionen ohne Einfluß auf die Farbe: Fluorid, Jodid, Nitrat, Orthophosphat, Sulfat, Chlorat, Tartrat, Oxalat, Citrat, Acetat, Bromid, Rhodanid, Sulfit und Chlorid. Borat, als Tetraborat zugegeben, stört in einer Menge von 250 *mg* auf 100 *ccm* ebenfalls nicht. Pyrophosphat in Mengen von über 200 *mg* verursacht eine Schwächung der Farbintensität. Cyanid-Ion darf nicht zugegen sein. Nitrit darf erst in die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit gegeben werden. Molybdän, als Molybdat zugegeben, gibt bei höheren Konzentrationen als 2 *mg* auf 0,10 *mg* Eisen durch Gelbfärbung zu Fehlern Anlaß. Die durch Wolfram bzw. Wolframat verursachte Blaufärbung stört auch erst bei Mengen von über 2 *mg*. Arsen übt als Arsenat-Ion bei Konzentrationen bis zu 50 *mg* keinen merklichen Einfluß aus. Bezüglich der Kationen führen die Verfasser folgendes an: Kobalt gibt mit Mercaptoessigsäure eine ebenso intensive Färbung wie Eisen, und zwar je nach der Konzentration Gelb oder Rot. Die durch Nickel verursachte Färbung ist hinsichtlich des Farbtones der des Eisens ähnlich, aber weniger intensiv; auf 0,10 *mg* Eisen darf 0,01 *mg* Nickel vorhanden sein. Die bei Gegenwart von Kupfer in salzsaurer Lösung entstehende weiße Fällung verschwindet beim Zusatz von überschüssigem Ammoniak und die entstehende Lösung ist nahezu farblos. Auf die Eisenverbindung üben Kupfersalze bei Mengen von über 1 *mg* eine entfärbende Wirkung aus. Dreiwertiges Antimon oder Arsen stört nicht in Mengen bis zu 100 *mg* in 100 *ccm*. Zweiwertiges Zinn gibt mit dem Reagens eine stark komplexe, lösliche Verbindung und fällt deshalb in der ammoniakalischen Lösung nicht aus; Mengen von über 20 *mg* dürfen auf 100 *ccm* wegen der ausbleichenden Wirkung aber nicht zugegen sein. Zink gibt mit dem Reagens ebenfalls eine Verbindung, jedoch ist diese ungefärbt; hierauf ist bei der Bemessung des Reagenszusatzes zu achten. Auf 0,10 *mg* Eisen können 200 *mg* Zink vorhanden sein. Genau dasselbe gilt für Cadmium. Blei bildet mit der Mercaptoessigsäure eine gelb- bis bernsteingelb gefärbte Verbindung, welche die zulässige Menge auf 0,10 *mg* für je

0,10 *mg* Eisen beschränkt. Mangan geht mit dem Reagens eine bernsteingelbe Verbindung ein; die Färbung der Lösung verschwindet aber nach einigen Minuten; 10 *mg* Mangan können unbeschadet zugegen sein, wenn man die Lösung 5 Min. ruhig stehen läßt.

Barium, Calcium und Strontium stören nicht in Mengen bis zu 200 *mg*, sofern keine Anionen vorhanden sind, die mit diesen Erdalkalimetallen in ammoniakalischer Lösung eine Fällung erzeugen. Magnesium übt ebenfalls keinen schädlichen Einfluß aus, wenn seine Menge nicht mehr als 250 *mg* beträgt und man durch Zusatz von Ammoniumchlorid eine Fällung in ammoniakalischer Lösung verhütet. Das Wismut-Ion, das mit Ammoniak ebenfalls einen Niederschlag geben würde, wird durch die Mercaptoessigsäure in Lösung gehalten; seine Menge darf 0,20 *mg* auf 0,10 *mg* Eisen aber nicht übersteigen. QuecksilberI-Ion bildet mit dem Reagens einen weißen Niederschlag; QuecksilberII-Ion darf dagegen in Mengen bis zu 30 *mg* zugegen sein. Da Uranyl-Ion eine intensiv gelb gefärbte Verbindung liefert, ist dessen Menge auf höchstens 0,02 *mg* auf 0,10 *mg* Eisen beschränkt. Gold oder Silber darf aus dem gleichen Grunde auch nur bis zu 0,2 *mg* vorhanden sein. Da Aluminium und Chrom mit Ammoniak einen Niederschlag bilden, ist deren Anwesenheit nicht angängig. Natrium, Kalium und Ammonium üben in weitestem Konzentrationsbereich keinen Einfluß aus, wenn man von der allgemeinen bleichenden Wirkung großer Salzmengen absieht.

G. A. Butenko und B. A. Geller[1]) befassen sich mit der photocolorimetrischen Bestimmung geringer Mengen Eisen mittels Chinaldinsäure in Gegenwart von Kaliumcyanid, bei der 0,03 bis 0,90 *mg* Eisen in 100 *ccm* Lösung noch mit einer Genauigkeit von 4—8% erfaßt werden können. Von den untersuchten Zusätzen stören Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Nitrat- und Chlor-Ionen die Bestimmung nicht. Die Gegenwart von Aluminium, Titan und Phosphorsäure macht eine Abänderung der Methode erforderlich.

Zur photometrischen Bestimmung des Vanadins in Werkzeug- und Schnellarbeitsstählen benutzt G. Bogatzki[2]) die intensive Gelb- bis Orangegelbfärbung der Vanado-Phosphormolybdänsäure; diese Reaktion ist auch schon zur colorimetrischen Bestimmung des Phosphors herangezogen worden[3]). Die Farbintensität ist bei diesen Messungen natürlich jeweils von dem nicht im Überschuß vorhandenen Komplexbildner abhängig; zur Bestimmung des Vanadins, das in das fünfwertige Vanadat-Ion übergeführt werden muß, müssen also Phosphor- und Molybdänsäure im Überschuß vorhanden sein. Störend wirkt lediglich die schwachgrüne Färbung des ChromIII-Ions, das nicht als Chromat-Ion vorliegen darf. Chrom- und Molybdäncarbide, die ungelöst zurückbleiben, können durch die dadurch hervorgerufene Trübung stören. Zu ihrer Beseitigung ist bis zur Entwicklung von Phosphorsäure- und

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1662 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1011 (1939). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **12**, 539 (1938/39). — [3]) G. Misson, Chem. Ztg. **32**, 633 (1908); vgl. diese Ztschrft. **56**, 402 (1917).

Schwefelsäureanhydrid zu erhitzen. Die dabei teilweise erfolgende Reduktion von Vanadinsäure wird durch den Zusatz einer kleinen Menge Kaliumpermanganat rückgängig gemacht. Im blauen Spektralbereich weist die dadurch verursachte Rotfärbung nur eine sehr geringe Absorption auf und stört deshalb bei der Messung nicht. Die Abweichungen von den potentiometrisch gefundenen Werten betragen bis zu 0.07% bei 0.01—5.16%. Die meisten übrigen Legierungsbestandteile stören nicht bei der im folgenden wiedergegebenen Arbeitsweise oder ihr Einfluß kann leicht ausgeschaltet werden. Zur Ausführung der Bestimmung werden 0.2 *g* Stahl in genau 10 *ccm* Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch [400 *ccm* Phosphorsäure (D 1.7), 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1.84) mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt] in einem 250 *ccm*-Meßkolben unter Erwärmen gelöst. Aus einer Tropfflasche gibt man zur Oxydation bis zu 10 Tropfen (entsprechend 0.5 *ccm*) konz. Salpetersäure zu. Die Lösung wird nun bis zum Abrauchen weißer Nebel von Schwefelsäureanhydrid eingeengt; man darf hierbei aber nicht zu weit gehen, da sich die Lösung sonst beim Verdünnen trübt. Nach dem Erkalten fügt man genau 5 *ccm* Salpetersäure (D 1.2) zu, schüttelt kräftig um und füllt den Kolben bis zu etwa Dreiviertel mit Wasser auf. Weiter fügt man mit einer Pipette 10 *ccm* Ammoniummolybdatlösung [250 *g* Ammoniummolybdat, 10 *ccm* Ammoniak (D 0.91), mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt] und darauf aus einer Tropfflasche einen Tropfen 1%ige Kaliumpermanganatlösung zu. Falls die rote Färbung des Kaliumpermanganats nach einiger Zeit verschwindet, muß man noch einen Tropfen zugeben. Nach dem Auffüllen zur Marke wird umgeschüttelt. Nach 15 Min. mißt man die je nach dem Vanadingehalt rot bis orange gefärbte Lösung, deren Temperatur 20—22° betragen soll, im Photometer unter Anwendung einer Quecksilberdampflampe („Hagephot") und des Filters Hg 436 gegen Wasser. Die Schichtdicke der Küvetten beträgt bei Vanadingehalten von 0.05—1.5% zweckmäßig 50 *mm*, bei 1.5—3.5% 20 *mm* und bei 3.5—6% 10 *mm*. Bezüglich weiterer Einzelheiten und eines halbmikroanalytischen Arbeitsverfahrens sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zu einer Verbesserung der photometrischen Bestimmung des Molybdäns mittels der Ammoniumrhodanidreaktion führt nach K. Dietrich und K. Schmitt[1]) die Verwendung von Kaliumzinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel, das einigermaßen beständige Färbungen ohne störende Zwischenreaktionen erzielen läßt.

Gg. Geuer[2]) gibt genaue Arbeitsvorschriften zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdän und Vanadin in legierten Stählen im lichtelektrischen Colorimeter von Lange. Zur Molybdänbestimmung löst man 1 *g* Späne in 40 *ccm* Schwefelsäure (D 1.22), setzt 2 *ccm* Phosphorsäure zu, um Wolfram in Lösung zu halten, und oxydiert ungelöst gebliebene Metallcarbide durch Zugabe von etwas Kaliumchlorat. Nachdem man zur Zerstörung der Chlorate aufgekocht hat, fällt man mit Schwefel-

[1]) Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **17**, 88 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3084 (1938). — [2]) Chem. Apparatur **25**, 257 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3578 (1938).

wasserstoff und löst das Molybdän mit Natronlauge (1:1). Die Lösung wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben gegeben, in dem sich 12 *ccm* etwa 3%ige Zinn II-chloridlösung, 12 *ccm* 10%ige Kaliumrhodanidlösung und 40 *ccm* Wasser befinden. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die rotbraune Färbung colorimetriert. Die Eichkurven werden mit einem Normalstahl von bekanntem Molybdängehalt und mit Molybdänsäureanhydrid aufgestellt. 1 *g* des Anhydrides wird hierzu in 200 *ccm* etwa 11%iger Natronlauge gelöst und auf 1000 *ccm* gebracht. Zur Colorimetrierung des Vanadins fällt man es aus der schwefelsauren Lösung von 2 *g* Stahl mit Zinkoxydaufschlämmung aus, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure-Salzsäure und neutralisiert die Lösung mit Natronlauge. Dann läßt man die Lösung in eine Kasserolle mit Natronlauge (1:1) fließen und filtriert in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Zur Messung verwendet man 50 *ccm* dieser Lösung, die mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzt werden. Zur Aufstellung der Eichkurve wird 1 *g* Vanadinsäure unter Zuhilfenahme von 25 *g* Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und die Lösung auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Die Genauigkeit der Methode ist für viele Zwecke hinreichend.

Die Entwicklung der spektroanalytischen Methoden führte zu Ergebnissen, die diese Methoden auch auf die betriebsmäßige Analyse von Stahl anwenden lassen. So beschreiben H. B. Vincent, R. A. Sawyer und A. M. Sampson[1] einen für diesen Zweck entwickelten Spektrographen und machen hierzu genauere Angaben über die Ausführung der Bestimmungen wichtiger Legierungsbestandteile. Es handelt sich hierbei um Chrom (0,04—1,5%), Kupfer (0,2—3%), Mangan (0,3—1,25%), Nickel (0,15—2%), Molybdän (0,07—1,5%) und Silicium (0,5—4%).

S. Pastore[2] stellte nach der Methode von A. Occhialini[3] die Kurven für die Abhängigkeit der Linienlänge vom Gehalt an Kohlenstoff, Silicium, Titan, Schwefel, Phosphor, Nickel, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin auf. Auch diese Methode gestattet die Ausführung der Bestimmungen ebenso wie die von Vincent, Sawyer und Sampson angegebene in weniger als 10 Min. Der relative Fehler beträgt bis zu 6%.

Bis zu 5% beträgt der mittlere Fehler im Mangan- und Siliciumgehalt, wenn man nach O. Masi[4] die bisher nur für die Analyse von Lösungen reiner Salze angewendete Methode von A. Rivas[5] auf die Untersuchung von Stählen überträgt. Hierzu löst man 0,35 *g* des Materials in 10 *ccm* Salzsäure und dampft die Lösung nach Oxydation mit Salpetersäure auf 1—2 *ccm* ein. Nachdem nacheinander 0,01—0,02 *ccm* dieser Lösung auf Kohleelektroden aufgetragen worden sind, wird das Spektrogramm aufgenommen. Das gleiche geschieht mit einigen Standardlösungen von bekanntem Mangangehalt. Die Auswertung der Spektrogramme ergab bei chromfreien Stählen Fehler bis zu 5%, während ein

[1] Metals and Alloys 9, 27 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 562 (1938). — [2] Metallurgia ital. 24, 163 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 3280 (1938). — [3] Vgl. diese Zeitschrift, 86, 316 (1931). — [4] Metallurgia ital. 30, 111 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 1822 (1938). — [5] Vgl. diese Zeitschrift, 112, 353 (1938).

Chromgehalt derselben die Abweichungen aus noch unbekannten Ursachen wesentlich höher werden läßt; bei Verwendung von Metallelektroden steigt der mittlere Fehler im Mangan- und Siliciumgehalt auf 10%.

A. Eichler.

Elektrometrische Titration. Zur Bestimmung von kleinen Mengen Chrom gehen Je. I. Fogelsson und N. W. Kalmykowa[1] so vor, daß sie die Metallprobe in einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure lösen, mit Salpetersäure oxydieren und, nach Verjagen der Stickoxyde durch Kochen, Chrom und Mangan in Gegenwart von Silbernitrat mit Ammoniumpersulfat oxydieren. Der Persulfatüberschuß wird durch Kochen zerstört, die Permangansäure mit Kaliumnitrit reduziert und nach Zusatz von Harnstoff das Chrom mit 0,02 n-Eisen(II)-sulfatlösung elektrometrisch titriert. Vanadin wird hierbei mittitriert. Zur Bestimmung des Vanadins auf elektrometrischem Wege wird zunächst das Chrom mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumpermanganat auf dem gewöhnlichen maßanalytischen Wege titriert, wobei zur Herstellung der Probelösung wie angegeben verfahren wird. Nach der Titration des Chroms gibt man einige Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung zu, zerstört den Kaliumpermanganatüberschuß durch 2,5%ige Oxalsäurelösung und titriert das Vanadin, wie oben angegeben, mit Eisen(II)-sulfat elektrometrisch.

A. Eichler.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner.

Die Frage der Bestimmung des Osmiums in Bleikönigen von Probierschmelzen wird von J. J. Russell, F. E. Beamish und J. Seath[2] zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Gerade die Metalle Osmium und Ruthenium bieten ja wegen ihrer leichten Flüchtigkeit unter oxydierenden Bedingungen bei ihrer quantitativen Erfassung in Erzen und Hüttenprodukten große Schwierigkeiten. So gelingt es beim Tiegelschmelzen nur unter bestimmten Bedingungen, wie stark reduzierende und schwach saure Schlackenzusammensetzung, möglichster Luftabschluß beim Schmelzen und Abkühlenlassen der Schmelze, Anwendung einer großen Bleimenge als Sammler, ein annähernd quantitatives Ausbringen des Osmiums mit dem Bleikönig zu erzielen. Beim Tiegelschmelzen tritt nach den Erfahrungen der Verfasser eine mehr oder weniger weitgehende Aufspaltung der im Probegut vorhandenen, natürlichen Legierungen des Osmiums (Osmiridium oder Iridosmium) ein. Der Grad dieser Aufspaltung ist bei Erzen verschiedener Herkunft sehr unterschiedlich. Dies erscheint jedoch wichtig im Hinblick auf den anschließenden Treibprozeß, da hierbei freies Osmium oder Legierungen mit anderen Metallen als dem Iridium

[1] Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1305 (1936); durch Chem. Zentrbl. 1937, II, 3784 (1937). — [2] Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 475 (1937).

größere Verluste erleiden werden als die Iridiumlegierungen. Nachweislich übt das Iridium eine ausgesprochene Schutzwirkung beim Abtreiben aus. Wohl wirken auch andere Platinmetalle in dieser Richtung, doch ist ihr Einfluß bedeutend geringer als der des Iridiums. Dieselbe Schutzwirkung spielt auch bei dem nachfolgenden Scheiden bzw. beim Königswasser-Aufschluß eine Rolle. So kommt es, daß nach der Zerlegung des Edelmetallkorns mit Königswasser schließlich ein unlöslicher Rückstand, Osmiridium oder Iridosmium genannt, zurückbleibt, der in keinem Falle die im Probegut ursprünglich vorhandene Osmiummenge in ihrer Gesamtheit enthalten wird. Die Verluste werden sich in erster Linie danach richten, in welchem Maße die natürlichen Iridiumlegierungen bereits beim Tiegelschmelzen zerlegt wurden. Bei diesen Überlegungen blieb von seiten der Verfasser anscheinend die Möglichkeit unberücksichtigt, daß das Osmium bereits im Probegut in der Form leicht oxydierbarer Legierungen und Verbindungen vorliegen kann. [Erinnert sei in diesem Zusammenhang nur an das Vorkommen von Osmium in dem Mineral Laurit (RuS_2). R.R.].

Wie schon oben erwähnt, treten bei der Kupellation osmiumhaltiger Bleikönige mehr oder weniger große Verluste an Osmium auf. Die Verfasser stellten nun Versuche an, die die schützende Wirkung der Metalle Silber und Gold sowie der übrigen Platinmetalle in bezug auf das Ausbringen des Osmiums im kupellierten Edelmetallkorn zeigen sollten. Sie unterwarfen Bleikönige im Gewicht von etwa 25 *g*, die mit bestimmten Mengen der erwähnten Metalle gesalzen waren, der Kupellation. Dabei stellten sie fest, daß nur die Metalle Ruthenium, Rhodium und Iridium eine schützende Wirkung ausüben. Zwar sind auch dann die Verluste an Osmium noch so hoch, daß von einer nachfolgenden Bestimmung des Osmiums im Edelmetallkorn nicht die Rede sein kann. So traten bei Anwendung von 5—6 *mg* Osmium und ungefähr den gleichen Mengen an schützendem Metall sowie 150 *mg* Silber Verluste bis über 70% ein. Merkwürdigerweise waren die Verluste bei Anwendung von etwa der 5fachen Menge an schützendem Metall sowie von 450 *mg* Silber sogar noch bedeutend höher. Wie schon oben angedeutet, besitzen die Metalle Silber, Gold, Platin und Palladium überhaupt keine schützende Wirkung. Die Edelmetallkörner zeigen in diesem Falle auch die bekannte Erscheinung des Zersprühens, während sie im Falle der Gegenwart schützender Metalle wenigstens einigermaßen zusammenhängende Form besitzen.

Um die Verluste an Osmium beim Abtreiben zu vermeiden, wurden Versuche unternommen, den Bleikönig ohne vorhergehendes Abtreiben direkt einer Osmiumtetroxyd-Destillation zu unterwerfen. Diese Versuche, die mit Bleikönigen von etwa 25 *g* unter Zusatz von 5 *mg* Osmium angestellt wurden, ergaben ebenfalls Verluste an Osmium bis über 50%. Dagegen gelang es den Verfassern, zu einem befriedigenden Ausbringen zu kommen, indem sie den Bleikönig von etwa 25 *g* bis auf etwa 3 *g* herunter kupellierten und den verkleinerten Bleikönig dann einer Destillation aus salpetersaurer Lösung unterwarfen. Der Rückstand, der nach der Destillation zurückblieb, enthielt zwar noch beträchtliche Mengen an Osmium, doch konnte dieser Anteil durch Aufschluß des Rückstandes mit Natrium-

superoxyd und anschließende Destillation leicht gewonnen und bestimmt werden. Die Arbeitsweise war kurz folgende: Eine Erzprobe, die vollständig frei von Edelmetall war, wurde mit 5 *mg* Osmium (in Form von Metall oder als Ammoniumbromosmat) gesalzen. Außerdem setzte man in dem einen Fall 80 *mg* Platin, 0,8 *mg* Iridium, 0,8 *mg* Rhodium, 0,5 *mg* Palladium und 0,5 *mg* Gold, im anderen Falle 60 *mg* Palladium, 17 *mg* Gold, 4 *mg* Iridium, 4,5 *mg* Rhodium und 4 *mg* Ruthenium zu. Das Ganze wurde mit den entsprechenden Flußmitteln vermischt und dem Tiegelschmelzen unterworfen. Der sich ergebende Bleikönig hatte ein Gewicht von etwa 25 *g* und wurde bis auf ein Gewicht von rund 3 *g* abgetrieben. Hierauf brachte man den reduzierten Bleikönig in den Kolben einer Destillationsapparatur, wie sie bereits von R. Gilchrist[1]) beschrieben wurde. Wegen der geringen angewendeten Osmiummengen wurde die Apparatur in etwa $^1/_{10}$ der dort angegebenen Größe zur Anwendung gebracht. Lediglich das erste Verbindungsrohr wurde gegenüber früher sogar noch verlängert, um eine bessere Abkühlung der Gase zu erreichen und so eine zu große Ansammlung von Salpetersäure in der Vorlage zu vermeiden. Man brachte den Bleikönig in den Kolben, versetzte mit 20 *ccm* 6 n-Salpetersäure und schloß drei Absorptionsflaschen an. Die erste der Flaschen hatte man mit 150 *ccm*, die zweite und dritte mit je 50 *ccm* einer mit Schwefeldioxyd frisch gesättigten Salzsäure beschickt[2]). Man erhitzte nun etwa 40 Min. lang zum Sieden, wonach erfahrungsgemäß alles Osmium überdestilliert war. Während des Siedens wurde Luft in dem Maße durchgeleitet, daß ein Stoßen der Flüssigkeit im Kolben vermieden wurde. Nach der Destillation dampfte man den Inhalt der Absorptionsflaschen (etwa insgesamt 250 *ccm*) auf dem Wasserbad bis zur Sirupdicke ein. Nach Zerstörung der Sulfite durch dreimaliges Behandeln mit 12 n-Salzsäure und Verdünnen auf etwa 75 *ccm* filtrierte man durch einen Filtertiegel. Gewaschen wurde mit verdünnter Salzsäure bis auf ein Filtratvolumen von etwa 125 *ccm*. Hierauf stellte man die Lösung mit einer gefilterten $10^0/_0$igen Lösung von Natriumhydrogencarbonat auf den p_H-Wert 4 ein und kochte, um das Osmium als schwarzes Osmiumdioxyd zur Abscheidung zu bringen. Nach Filtration durch einen Porzellanfiltertiegel (A_2) wurde mit 100 *ccm* einer 1%igen Ammoniumchloridlösung nachgewaschen. Den Niederschlag auf dem Filterboden bedeckte man mit etwa 50 *mg* feuchtem, festem Ammoniumchlorid, erhitzte zuerst vorsichtig in Wasserstoffatmosphäre, um das Ammoniumchlorid zu verflüchtigen, und schließlich gelinde etwa 20 Min. lang, um alles Osmiumdioxyd in Metall zu verwandeln. Nach 20 Min. langem Auskühlenlassen im Kohlendioxydstrom wurde als Metall gewogen.

Wie bereits oben erwähnt, zeigte es sich, daß das Destillat noch nicht die gesamte Osmiummenge aus dem Bleikönig enthielt, sondern daß der weitaus größere Anteil im Lösungsrückstand der Destillation verblieb[3]).

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **6**, 421 (1931); vgl. diese Ztschrft. **92**, 384 (1933). — [2]) Gilchrist (a. a. O.) bringt ein verhältnismäßig viel kleineres Volumen an Absorptionsflüssigkeit in Anwendung. — [3]) Wohl durch die schützende Wirkung von seiten der Metalle Iridium, Rhodium und Ruthenium, die mit dem Osmium unzerlegbare Legierungen bilden (R. R.).

Die Verfasser gingen daher so vor, daß sie jenen Rückstand in einem Filtertiegel sammelten und mitsamt dem Tiegel in ein Quarzrohr von 2,5 *cm* Durchmesser brachten, das unten zu einem engen Röhrchen ausgezogen war und mit diesem Ende in eine 10%ige Lösung von Natriumhydroxyd eintauchte (3—4 *cm* tief). Unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff erhitzten sie das Rohr, wobei etwa gebildetes Osmiumtetroxyd von der vorgelegten Natronlauge abgefangen wurde. Die Flüssigkeit der Vorlage spülten sie nach Beendigung des Erhitzens in den Kolben der Destillationsapparatur. Den Rückstand selbst brachten sie aus dem Filtertiegel in einen Silbertiegel, setzten 3 *g* Natriumsuperoxyd zu und erhitzten etwa 10 Min. lang bei schwacher Rotglut zum Schmelzen. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde schließlich in den Kolben der Destillationsapparatur gespült, mit Salpetersäure versetzt und das Osmium wie bereits beschrieben überdestilliert. Als Vorlage benutzte man dieselben Absorptionsflüssigkeiten, die bereits früher bei dem Abdestillieren aus dem Bleikönig verwendet worden waren. Die weitere Behandlung der Absorptionsflüssigkeiten erfolgte wie bereits oben dargelegt wurde.

Die Verfasser erzielten bei Benutzung obiger Vorschrift gute Ergebnisse, jedoch nur dann, wenn die zu bestimmende Osmiummenge 5 *mg* nicht wesentlich überstieg. Der relative Fehler, der meist negativ war, betrug bis zu 3% der angewendeten Menge. Versuche, Osmiummengen über 20 *mg* auf diesem Wege zu bestimmen, schlugen fehl (bis zu 30% Verluste). **R. Reissner.**

Zum Probieren auf Metalle der Platingruppe liefert C. C. Downie[1]) einen nicht unwesentlichen Beitrag. Der Verfasser gibt vor allem für die Bestimmung der Metalle Osmium, Ruthenium und Iridium in Platinerzen, Konzentraten und dgl. genaue Vorschriften, die von ihm selbst seit längerem erprobt wurden. Mehr orientierenden Charakter haben die Angaben über die Bestimmung der anderen Platinmetalle sowie der übrigen Edelmetalle.

Zur Bestimmung der Metalle *Osmium, Ruthenium und Iridium* wird folgender Gang empfohlen: Vier Einwagen von je 2,5 *g* Erz werden mit je 10—12 *g* Natriumsuperoxyd und 1 *g* Natriumhydroxyd gemischt und in je einen Nickeltiegel gebracht. Jeder der Tiegel wird auf eine Asbestplatte[2]) gestellt und so erhitzt, daß das Schmelzgemisch bloß sintert. Man hält 4 Stdn. lang bei dieser Temperatur. Dann entfernt man die Asbestplatte und erhitzt weiter bis zum vollständigen Durchschmelzen der Masse. Hierauf gießt man die Schmelzen sofort in ein Buckelblech, wo man sie erstarren und abkühlen läßt. Sämtliche Schmelzkuchen bringt man dann in ein gemeinsames Becherglas und versetzt mit etwa 30 *ccm* Wasser. Die Nickeltiegel werden mit einer 50%igen[3]) Salzsäurelösung ausgespült und

[1]) Mining Mag. **60**, 73 (1939). — [2]) An Stelle der Asbestplatte kann man auch ein Eisenblech verwenden. Wichtig ist nur, daß die Masse nicht über den Sinterpunkt erhitzt wird. — [3]) Eine Angabe über die Art der Prozente fehlt leider im Text. Offensichtlich aber handelt es sich im obigen Fall um das Mischungsverhältnis 1 : 1, bezogen auf konz. Salzsäure und Wasser (R. R.).

das Spülwasser wird mit Natronlauge alkalisch gemacht. Hierauf fügt man es zur Hauptlösung im Becherglas und versetzt das Ganze mit 50 *ccm* einer 10%igen Lösung von Natriumhypochlorit. Man mischt und spült in einen Meßkolben (1 *l*), wonach bis zur Marke aufgefüllt wird. Nun läßt man über Nacht absitzen, um zu sehen, ob sich ein Niederschlag abscheidet. Am nächsten Morgen bringt man ein abgemessenes Volumen der überstehenden klaren Lösung in einen Destillationskolben, der an eine Chlorbombe oder einen Chlorentwickler angeschlossen ist und mit einer Reihe von Waschflaschen in Verbindung steht. Die Waschflaschen selbst sind der Reihe nach mit folgenden Absorptionsflüssigkeiten beschickt: Die erste mit 50%iger Salzsäurelösung[1]), die zweite und dritte mit 33%iger Salzsäurelösung, die vierte mit 17%iger Salzsäurelösung und die letzte mit einer Lösung von 25 *g* Natriumhydroxyd in etwa 200 *ccm* Wasser und 25 *ccm* Alkohol. Die mit Salzsäure beschickten Flaschen sind zur Absorption des Rutheniums, die mit der alkoholischen Natronlauge beschickte Flasche dagegen ist zur Aufnahme des Osmiums bestimmt. Die vierte mit verdünnter Salzsäure beschickte Flasche ist nur aus Sicherheitsgründen zwischengeschaltet. Nach Zusammenstellung der Apparatur wird der Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Chlorgas in entsprechender Weise erhitzt. Das Durchleiten des Gases hat langsam zu erfolgen, und zwar so lange, bis der Inhalt der ersten Waschflasche eine gelbliche Färbung zeigt. Dann stellt man den Gasstrom fast ganz ab und kocht auch den Inhalt der ersten Flasche auf[2]). Ist die Flüssigkeit der zweiten Waschflasche durch den Dampf der ersten bis fast an den Siedepunkt erhitzt, so bringt man auch den Inhalt dieser Flasche zum Sieden. Man verfährt so mit einer Flasche nach der anderen, lediglich die letzte, die zur Aufnahme des Osmiums dienen soll, darf nicht erhitzt werden. Aber auch das Aufkochen der vorletzten Flasche hat möglichst kurz zu erfolgen. Ist beim Erhitzen der Flaschen kein weiteres Aufschäumen mehr zu beobachten, so ist die Destillation beendet und die Apparatur kann auseinandergenommen werden. Man spült die Flüssigkeiten der ersten vier Absorptionsflaschen in ein gemeinsames großes Becherglas und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach Aufkochen wird noch weiter kurze Zeit Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet. Man filtriert sodann vom Rutheniumsulfid ab (Papierfilter), wäscht, trocknet das Filter samt Niederschlag und verascht schließlich. Der Rückstand wird im Wasserstoffstrom erhitzt und das Ruthenium als Metall ausgewogen.

Den Inhalt der letzten Waschflasche, die das Osmium enthält und deren Flüssigkeit sich in Hellviolett verfärbt hat, spült man gleichfalls in ein Becherglas, versetzt mit etwa 15 *ccm* einer 10%igen Ammoniumsulfidlösung und kocht. Um eine quantitative Fällung des Osmiums als

[1]) Auch hier gilt bezüglich der Konzentrationsangabe das bereits oben Gesagte. Das gleiche gilt wohl auch für Absorptionsflüssigkeiten der folgenden Waschflaschen. Bei der 33%igen Salzsäurelösung wird es sich demnach um eine verdünnte Säure (1:2) und bei der 17%igen Lösung um eine verdünnte Säure (1:5) handeln (R. R.). — [2]) Bei den erwähnten Waschflaschen handelt es sich also um Flaschen, die so beschaffen sind, daß man sie von unten erhitzen kann (R. R.).

Sulfid zu gewährleisten, säuert man nochmals mit Salzsäure an, macht mit Ammoniak wieder alkalisch und fügt nochmals 10 *ccm* der Ammoniumsulfidlösung hinzu. Schließlich filtriert man durch einen Alundumfiltertiegel und wäscht den Niederschlag gut mit Ammoniumchloridlösung aus. Der Tiegel samt Niederschlag wird über Schwefelsäure etwa 2 Tage hindurch getrocknet. Schließlich erhitzt man in Wasserstoffatmosphäre, anfangs bei langsam gesteigerter Temperatur und zuletzt zum starken Glühen. Beim letzten starken Erhitzen stellt man den Alundumtiegel zweckmäßig in einen Quarztiegel, den man verschließt. Zum Schluß läßt man im Kohlendioxydstrom erkalten und wägt das Osmiummetall aus. Zur Kontrolle pflegt man das Osmium nach dem Wägen durch Erhitzen unter Luftzutritt zu verflüchtigen und den Tiegel hernach zurückzuwägen. Die Differenz der beiden Wägungen ist als Osmiummetall in Rechnung zu stellen.

Die obige Arbeitsvorschrift führt jedoch nur dann zu einwandfreien Ergebnissen, wenn nicht mehr als 200 *mg* Osmium anwesend sind. Ist die Osmiummenge wesentlich größer, so besteht die Gefahr, daß etwas Schwefel im reduzierend geglühten Osmium zurückbleibt. In diesem Falle ist die Methode von O. Ruff und F. Bornemann[1]) in Anwendung zu bringen. Daß die zu bestimmende Osmiummenge das angegebene Maß nicht wesentlich übersteigt, kann übrigens leicht an der Intensität der Violettfärbung der Absorptionsflüssigkeit nach beendeter Destillation beurteilt werden. Die Flüssigkeit darf lediglich eine schwache Hellviolettfärbung aufweisen.

Zur Bestimmung des Iridiums vereinigt man die im Destillationskolben zurückgebliebene Restflüssigkeit mit der gesamten im Meßkolben verbliebenen Lösung sowie dem Niederschlag, indem man sie zusammen in ein großes Becherglas (1500—2000 *ccm* Inhalt) spült. Das Gemisch muß nun alkalische Reaktion aufweisen. Man fügt noch 50 *ccm* Alkohol hinzu und kocht etwa 5 Min. lang. Für den Fall, daß man zur Chlordestillation bereits die gesamte Aufschlußlösung verwendet hat, muß die Lösung vor der Zugabe des Alkohols alkalisch (Natriumhydroxyd) gemacht werden. Durch das Kochen mit Alkohol wird das Iridium zusammen mit Gold, Platin und Rhodium abgeschieden. Der Niederschlag enthält außerdem merkliche Mengen an Kieselsäure. Man verfährt daher weiter wie folgt: Nach Absitzenlassen gießt man die überstehende Lösung durch ein doppeltes Filter, versetzt den zurückbleibenden Niederschlag im Becherglas mit 1000 *ccm* Wasser und dekantiert nochmals. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filter und wäscht sorgfältig aus (Natriumsalze!). Dann spült man den Niederschlag mit heißem Wasser zurück in das Becherglas und wäscht das Filter zwecks Reinigung mit wenig Salzsäure nach. Man behandelt den Niederschlag im Becherglas mit 20 *ccm* Salzsäure[2]) und 10 *ccm* Salpetersäure[2]), wobei sich eine klare Lösung ergeben soll, vorausgesetzt daß der Aufschluß genau nach der oben angegebenen Vorschrift erfolgte. Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **65**, 429 (1910). — [2]) Es handelt sich sicherlich um die konzentrierten Säuren (R. R.).

Trockne eingedampft und der Rückstand einmal mit 20 *ccm* konz. Salzsäure abgeraucht. Hierbei ist es notwendig, um das Eindampfen zu erleichtern, die sich ausscheidenden Krusten von Eisen- und Nickelchloriden mehrmals mit einem Glasstab zu durchstoßen. Der Eindampfrückstand wird dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und von der Kieselsäure durch ein doppeltes Filter unter Benutzung eines kleinen Büchnertrichters und einer Saugpumpe abfiltriert. Die Kieselsäure, die immer noch mit etwas Iridium verunreinigt ist, muß einer Nachreinigung unterworfen werden. Man verascht daher das Filter samt Niederschlag, raucht den Rückstand mit Flußsäure ab und fügt den verbleibenden Rückstand später zur Hauptmenge des Iridiums vor Durchführung der Bleischmelze. Das Filtrat, das bei der Abscheidung der Kieselsäure erhalten worden ist, wird zur Gewinnung der Iridium-Hauptmenge mit 0.2 *g* Palladium in salzsaurer Lösung (0.2 *g* Pd. gelöst in 15 *ccm* 50%iger[1]) Salzsäure und 5 *ccm* Salpetersäure) und 4 *g* Ammoniumchlorid versetzt und das Ganze bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Der so erhaltene rote Niederschlag enthält neben dem Palladium das Iridium, das Platin und auch Gold und ist zugleich mit Bleichlorid verunreinigt. Der Niederschlag wird nun abfiltriert, mit verdünnter Ammoniumchloridlösung dekantiert und schließlich auch gewaschen, um alle Eisen- und Nickelsalze zu entfernen. Der Niederschlag wird hierauf samt dem Filter verascht und der Rückstand im Wasserstoffstrom reduziert. Den metallischen Rückstand zieht man schließlich etwa 1 Stde. lang mit 15%igem Königswasser [15 *ccm* konz. Königswasser (3:1) und 85 *ccm* Wasser] bei 85—90° C aus. Hierauf wird abermals abfiltriert, gewaschen, verascht und im Wasserstoffstrom geglüht. Der Rückstand besteht nun im wesentlichen aus Iridium, doch ist noch eine weitere Reinigung durch Schmelzen mit Blei vonnöten. Man bringt zu diesem Zwecke das rohe Iridium zusammen mit den geringen Iridiummengen, die früher nach dem Abrauchen der Kieselsäure zurückgeblieben sind (s. o.), in einen kleinen Kohletiegel und vermischt mit etwa 15 *g* Probierblei. Den Kohletiegel stellt man in einen Tontiegel und heizt mindestens 1 Stde. lang in einer Muffel auf hohe Temperatur. Den so erhaltenen Bleikönig löst man sodann in 15%igem Königswasser auf und verfährt schließlich mit dem Lösungsrückstand wie bereits oben angegeben. Beim Auswaschen des Lösungsrückstandes ist nur darauf zu achten, daß auch wirklich die letzten Reste von Bleichlorid herausgewaschen werden. Man gelangt so zur Auswägung des Iridiums als Metall.

Die Genauigkeit, die mit der obigen Vorschrift zur Bestimmung des Iridiums zu erzielen ist, war früher vollkommen ausreichend. Es hat sich jedoch gezeigt, daß kleine Anteile von Verunreinigungen im ausgewogenen Iridium eine Nachreinigung, d. h. eine Wiederholung des gesamten Analysenganges erforderlich machen. Zu diesem Zwecke schließt man den geglühten Rückstand abermals im Nickeltiegel mit 2 *g* Natriumsuperoxyd auf. Man kann jedoch diesmal die Sinterzeit auf 1 Stde. und das Durchschmelzen auf 10 Min. beschränken. Nachher wird, wie bereits beschrieben, mit 50%iger Salzsäure ausgelaugt und eine einmalige Destillation im

[1]) Siehe Fußnote 1 auf Seite 427.

Chlorstrom angeschlossen. Man kann jedoch, wenn man lediglich auf eine genaue Bestimmung des Iridiums ausgeht, auch die Chlordestillation unterlassen und verfährt dann wie folgt: Die salzsaure Auflösung der Schmelze wird mit Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht, der gebildete Niederschlag durch Zugabe von Salzsäure wieder aufgelöst, die Lösung abermals alkalisch gemacht und schließlich mit etwa 20 *ccm* Alkohol versetzt. Man kocht und filtriert (s. o.), löst den Niederschlag in 15%igem Königswasser wieder auf und scheidet die Kieselsäure durch Abrauchen und Eindampfen zur Trockne ab. Hernach wird mit etwa 3 *ccm* 50%iger Salzsäure und Wasser aufgenommen und von der Kieselsäure abfiltriert (Waschen mit heißem Wasser). Das Filtrat versetzt man mit etwa 0,5 *g* Ammoniumchlorid und dampft bis zur feuchten Krystallmasse ein. Man fügt noch 10 *ccm* einer 50%igen Ammoniumchloridlösung hinzu, mischt gut durch und läßt über Nacht stehen. Hierauf wird filtriert und mit 50%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Ruthenium, falls anwesend, vollständig herausgewaschen wird. Der Iridiumniederschlag wird verascht, im Wasserstoffstrom verglüht und das Iridium als Metall ausgewogen. Durch Abrauchen mit Flußsäure kann auf Reinheit (Kieselsäure!) geprüft werden.

Soll auch *Rhodium* in Erzen oder Konzentraten bestimmt werden, so findet man es am besten nach der Durchführung des Bleischmelzens des rohen Iridiums, und zwar im Lösungsrückstand von der Auflösung des Bleikönigs in 15%igem Königswasser. Man behandelt dann diesen Rückstand noch vor der Wiederholung des Aufschlusses mit Natriumsuperoxyd mit konz. Schwefelsäure. Aus dem so erhaltenen Auszug fällt man hierauf das Rhodium am besten mittels Ameisensäure als Metall. Nach Glühen im Wasserstoffstrom wird als Metall gewogen.

Die Bestimmung von *Platin* und *Gold* erfolgt am besten nach der normalen Tiegelschmelzprobe mit nachheriger Scheidung der Edelmetalle auf nassem Wege. Man geht von 4 Einwagen zu je 10 *g* aus, versetzt mit den üblichen Flußmitteln, Bleiglätte usw. und schmelzt wie üblich. Die erhaltenen Schlacken werden noch einmal reduzierend nachgeschmolzen, wobei man abermals vier kleinere Bleikönige erhält. Jeden dieser Könige vereinigt man durch einmaliges Ansieden mit dem zugehörigen König aus der ersten Schmelze. Man erhält so schließlich vier verkleinerte Könige, die getrennt abgetrieben werden. Die Edelmetallkörner von je 2 Einwagen vereinigt man und behandelt sie mit Salpetersäure. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand (Gold, Platin, Iridium u. a.), so empfiehlt es sich, die salpetersaure Lösung mitsamt dem unlöslichen Rückstand bis zur trockenen Salzmasse einzudampfen und diese hernach bis zum Schmelzen des Silbernitrats zu erhitzen. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser ausgezogen, das Ganze filtriert und das Unlösliche mit Wasser gründlich ausgewaschen (Silbersalze!). Den unlöslichen Rückstand behandelt man mit 50%igem Königswasser (50 *ccm* normales konz. Königswasser + 50 *ccm* Wasser) und raucht hernach zweimal vorsichtig mit Salzsäure ab. Nach Aufnehmen mit 5 Tropfen konz. Salzsäure und Wasser wird filtriert und

aus dem Filtrat das Platin wie bekannt als Platinsalmiak zur Abscheidung gebracht. Ausgewogen wird schließlich als Platinmetall, das jedoch anschließend noch auf Reinheit (vor allem auf Gold) geprüft werden muß. Aus dem Filtrat der Platinsalmiak-Fällung kann dann noch das Gold mittels Schwefeldioxyds oder EisenII-chlorids ausgeschieden werden. Anschließend wird man zusammen mit Silber kupellieren und das Korn mit Salpetersäure scheiden.

Die Bestimmung des *Silbers* sowie des *Palladiums* wird nur in groben Umrissen gegeben. Die Angaben bezüglich der Bestimmung des Silbers erscheinen außerdem dem Referenten nicht ganz glaubhaft. Zur Bestimmung von geringen Palladiummengen wird eine colorimetrische Methode[1]), zur Bestimmung größerer Mengen die elektrolytische Methode[2]) empfohlen.

Als Zeitbedarf für eine Gesamtanalyse unter Bestimmung aller oben erwähnten Bestandteile wird ein Zeitraum von rund 10 Tagen angegeben, vorausgesetzt daß nur tagsüber gearbeitet wird. Beleganalysen werden in der vorliegenden Arbeit nicht gebracht, doch stützen sich die Angaben des Verfassers anscheinend auf längere Erfahrung. R. Reissner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Hänel. K. Fresenius.

Mineralöle. Über die Methodik zur Bestimmung von Nitrobenzol in Mineralölen hat Schichutskaja[3]) gearbeitet. Die Verfasserin schlägt vor, die zu untersuchende Ölprobe mit 50 *ccm* einer Lösung aus fünf Teilen Methanol und zwei Teilen Xylol 10 Min. unter Rühren und Kohlendioxydeinleiten zum Sieden zu erhitzen. Die Öleinwage beträgt bei einem Gehalt von weniger als 1% Nitrobenzol 10—15 *g* oder 3—5 *g* bei einem höheren Nitrobenzolgehalt. In die kochende Lösung gibt man 15—20 *ccm* konz. Salzsäure und so viel einer ZinnII-chlorid-Lösung, daß nach der Reduktion noch ein beträchtlicher Überschuß vorhanden ist. Die ZinnII-chlorid-Lösung gewinnt man durch Auflösen von 150 *g* Zinn in 200 *ccm* konz. Salzsäure, Abgießen der klaren Lösung, Zusetzen von weiteren 200 *ccm* konz. Salzsäure und Verdünnen auf 2 *l*. Nach dem Erhitzen der reduzierten Ölprobe läßt man im Kohlendioxydstrom erkalten und bestimmt den ZinnII-chlorid-Überschuß jodometrisch.

Für die Gum-Bestimmung in Mineralölen, die viscoser sind als Leuchtöle, läßt sich nach F. L. Smith und E. B. Shannon[4]) die Luftblasenmethode der A.S.T.M.-Vorschrift D 381—34 T nicht anwenden.

---

[1]) Transactions Inst. Min. Metallurgy, 1925—1926, S. 423. — [2]) Der Verfasser verweist auf das laufende Schrifttum. — [3]) Petrol.-Ind. (russ.) 1937, Nr. 10, S. 75; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 469 (1938). — [4]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **18**, 53 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 776 (1939).

Statt dessen wird die Bestimmung des Alkoholextraktes vorgeschlagen. Die auf diesem Wege ermittelten Werte liegen zwar stets niedriger als die nach der Luftblasenmethode erzielten Zahlen, sie stehen jedoch zu diesen in einer vergleichbaren Beziehung. Die Versuchsergebnisse sind gut reproduzierbar.

Die spezifische Refraktion wird von H. I. Waterman und J. J. Leendertse[1]) als Maß der Elementarzusammensetzung von Gemischen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen verwendet. Mit Hilfe eines Diagramms, das die Beziehungen zwischen der spezifischen Refraktion und der Elementarzusammensetzung von Gemischen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen wiedergibt, kann man rechnerisch die Elementarzusammensetzung ermitteln und mit der durch Verbrennung bestimmten tatsächlichen Elementarzusammensetzung gesättigter Kohlenwasserstoffgemische verschiedenen Ursprungs vergleichen. Die Abweichungen der nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte sind nicht größer als die bei der Elementaranalyse zulässigen Fehler.

Über die analytische Abtrennung von Paraffinen im Erdöl und dessen Schmierölfraktionen mittels Lösungsmitteln haben J. W. Horne und W. C. Holliman[2]) gearbeitet. Als Paraffin werden die Bestandteile von Roherdölen und Erdöldestillaten bezeichnet, die nicht als Gum, Teer und Asphalt erkannt werden und bei gewissen Temperaturen in bestimmten Lösungsmitteln unlöslich sind. Zur Fällung, Filtration und Auswaschung des Paraffins bei gleichbleibender Temperatur wird ein Apparat entwickelt, der als zweckmäßiges Lösungsmittel ein Aceton-Methylenchlorid-Gemisch enthält. Der variablen Definition für Paraffin entsprechend wird eine Grundvorschrift angegeben, bei der Fällungstemperatur, Verhältnis Öl zu Lösungsmittel und Verhältnis der beiden Lösungsmittelkomponenten zueinander durch Vorversuche den für das Produkt gewünschten Eigenschaften anzupassen sind.

Die Versuche ergaben, daß die Menge des gefällten Paraffins um so größer und sein Schmelzpunkt um so niedriger ist, je niedriger die Fällungstemperatur gewählt wird. Eine Erhöhung der Lösungsmittelmenge bedeutet eine Verringerung der ausgefällten Paraffinmenge und gleichzeitig eine Erhöhung des Schmelzpunktes. Die Vermehrung des Acetonanteils im Lösungsmittelgemisch Aceton-Methylenchlorid bewirkt vermehrte Paraffinabscheidung mit gleichzeitiger Schmelzpunktsdepression. Die wechselseitige Löslichkeit von Lösungsmitteln, Ölen und Paraffinen, insbesondere aber das Lösungsvermögen der weichen Paraffine gegenüber den hochschmelzenden beeinflussen das Auskrystallisieren des Paraffins. Werden die Paraffine in mehreren Fraktionen bei schrittweise herabgesetzten Temperaturen gefällt, so bleiben im Öl mehr Weichparaffine gelöst, als wenn man die Fällung bei der niedrigsten Temperatur auf einmal erfolgen läßt.

---

[1]) Chim. ind. 17. Congr. Paris, Communications S. 109 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1892 (1938). — [2]) U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Techn. Pap. **583** (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3495 (1938).

Im Verlauf einer Betrachtung über die Bedeutung der Prüfmethoden für Erdölprodukte insbesondere unter Berücksichtigung von deren Farbe kommt W. L. Nelson[1]) zu dem Schluß, daß die gebräuchlichen Farbskalen zur Farbprüfung der Öle nicht geeignet sind, da sie der Farbtiefe nicht entsprechen und nach der Seite der dunklen Farben zu sehr begrenzt sind. Sie müssen durch eine absolute Farbskala ersetzt werden. Übertriebene Anforderungen an die Farbe von Schmierölen und Benzinen verursachen unnötige Kosten.

Die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Öl- und Wassersättigung von Ölsanden mittels der Retortenmethode diskutieren S. T. Yuster und J. S. Levine[2]). Ein wesentlicher Fehler entsteht durch die Spaltvorgänge. Über die Ermittlung des Kohlegehaltes im Retortenrückstand und der entwickelten Gasmenge läßt sich die Summe der Fehlerquellen quantitativ feststellen. Versuche zeigen, daß sie bei einer Permeabilität des Ölsandes von über etwa 50 Milliardstel und besonders rasch unter 1 Milliardstel zunehmen. Bei Feststellung der Ölverlustkorrekturfaktoren im Blindversuch ist demnach die Permeabilität zu berücksichtigen.

Eine neue Erfindung zur Bestimmung der Porosität nach der Gasexpansionsmethode wird in einer Arbeit von A. B. Stevens[3]) behandelt. Es wird ein neues Porosimeter zur Bestimmung der effektiven Porosität ölführenden Gesteins beschrieben, das im wesentlichen dem bei der Methode von E. W. Washburn und E. N. Bunting[4]) verwendeten Apparat entspricht. Der Vorteil des neuen Gerätes besteht darin, daß das Quecksilber nicht mit der zu untersuchenden Probe in Berührung kommt und somit die gleiche Probe noch für andere Bestimmungen verwendet werden kann. L. Hänel.

Brenn- und Kraftstoffe. Über die Bestimmung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe hat M. Véron[5]) gearbeitet. Die rechnerischen Grundlagen für die calorimetrische Bestimmung der Heizwerte in der Bombe werden eingehend behandelt: die notwendigen Korrekturen werden angegeben und ausführlich begründet. Untersuchungen ergaben, daß die Hauptfehlerquelle in der Thermometerablesung liegt. Zur Thermometerkorrektur ist die graphische Methode geeignet, ferner die Methode der kleinsten Fehlerquadrate und endlich die Berechnung der Temperaturkorrektur zu $^{6}{}_{10}$ aus dem Vorverlauf und zu $^{4}{}_{10}$ aus dem Nachverlauf der Temperatur. Die Genauigkeit der Heizwertbestimmung in der Bombe errechnet sich zu ± 5 bis 9 cal; praktisch betragen jedoch die Fehlergrenzen etwa das Fünffache. .

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des brennbaren Schwefels in Brennstoffen mit hohem Schwefelgehalt wird von

[1]) Oil Gas Journ. **37**, Nr. 3, S. 74 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2678 (1938). — [2]) Oil Weekly **89**, Nr. 11, S. 22 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2213 (1938). — [3]) Petrol. Technology **2**, Nr. 2 Techn. Publ. Nr. 1061 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2735 (1939). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **83**, 366 (1931). — [5]) Chaleur et Ind. **19**, 282 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1906 (1939).

M. A. Bodin[1]) bekanntgemacht. Der Verfasser verwendet als Auffangflüssigkeit eine neutral reagierende Lösung von Natriumnitrat und Kaliumchlorat, die man dadurch herstellt, daß man in einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kaliumchlorat 7% Natriumnitrat auflöst. Die Verbrennungsprodukte der auf ihren Schwefelgehalt zu untersuchenden Heizstoffproben werden durch die beschriebene neutrale Lösung geleitet und die dabei durch Oxydation von Schwefeldioxyd entstehende Schwefelsäure mit 0,01 n-Natronlauge gegen Methylrot als Indikator titriert. Für eine Bestimmung des Schwefelgehaltes und der Asche in einem Heizstoff sind 30 Min. notwendig.

Eine Methode und eine Vorrichtung zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Leuchtgas hat V. Sliva[2]) beschrieben. Sie eignet sich zum Nachweis kleinster Schwefelwasserstoffmengen von etwa 1 tausendstel Volumenprozent Schwefelwasserstoff mittels Bleiacetatpapiers. Die Vorrichtung ist einem abgekürzten Manometer nachgebildet und erlaubt, das zu untersuchende Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 *l* je Stunde auf das mit 10%iger Bleiacetatlösung getränkte Papier zu leiten. Bei Gegenwart von 0,01 *g* Schwefelwasserstoff je Kubikmeter Gas färbt sich das Testpapier deutlich; aus der Färbung wird der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases geschätzt. Enthält das zu untersuchende Leuchtgas größere Mengen Schwefelwasserstoff, so füllt man eine Gaspipette von ½—1½ *l* mit dem Leuchtgas an, mißt den Druck und die Temperatur und gibt dann 25 *ccm* einer 5%igen Cadmiumacetatlösung in die Pipette. Nach gutem Durchschütteln entleert man sie in einen Kolben, fügt 3 Tropfen konz. Essigsäure, 25—50 *ccm* 0,01 n-Jodlösung sowie 10 *ccm* verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt 5 Min. verschlossen stehen. Anschließend titriert man mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung das überschüssige Jod zurück.

Über die Dichte als Maßstab verbrennungstechnischer Eigenschaften von Braunkohlen- und Steinkohlenteerölen hat M. Marder[3]) weitere Untersuchungen angestellt. Die Gültigkeit der in früheren Mitteilungen[4]) aufgestellten Beziehungen zwischen dem Heizwert, dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffgehalt sowie dem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis einerseits und der Dichte von Braunkohlenteerölen andererseits werden an Hand neuer Untersuchungen von Braunkohlenteerölen der verschiedensten Herkunft bewiesen. Die neuen Versuche zeigen den quantitativen Charakter dieser Beziehungen, die eine sehr einfache Bestimmung der genannten Daten ermöglichen. Man taucht die Heizwert-, Kohlenstoff- oder Wasserstoff-Aräometer in die zu untersuchenden Öle ein und liest die jeweiligen Analysendaten direkt an den Aräometerskalen ab. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen für den Heizwert und den Kohlenstoffgehalt müssen durch einen Faktor, der den Kreosotgehalt der Öle berücksichtigt, korri-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 632 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2112 (1939). — [2]) Plyn a Voda **18**, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 988 (1938). — [3]) Chem.-Ztg. **62**, 158 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 220 (1939/40).

giert werden. In gleicher Weise wie die Braunkohlenteeröle lassen sich die Steinkohlenteeröle durch Aräometermessungen analysieren. Zu diesem Zweck trägt man in einem Diagramm den Heizwert, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt oder das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis der Steinkohlenteere und Steinkohlenteeröle gegen die zugehörigen Dichten auf und erhält ebensolche Beziehungen, wie sie für die Braunkohlenteeröle gefunden wurden. Andere mit den angegebenen Analysendaten in engem Zusammenhang stehende Konstanten, wie z. B. der disponible Wasserstoff, der Luftbedarf oder die Cetenzahl[1]), lassen sich ebenfalls auf Grund von Dichtebeziehungen bestimmen. Zur Bestimmung der Cetenzahl kommt der Aräometer-Dichte-Methode besondere Bedeutung zu, da sich die Zündwilligkeit von Steinkohlenteerölen aus der Hochtemperaturentgasung im Prüfmotor nicht ermitteln läßt.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Zündpunktes staubförmiger Brennstoffe haben F. Jostes und K. Siebert[2]) ausgearbeitet, da die Kenntnis dieses Wertes bei allen brennbaren, im Gebrauch höheren Temperaturen ausgesetzten Stoffen von großer Wichtigkeit ist. Insbesondere gilt dies für die Motorkraftstoffe, deren Selbstentzündungstemperatur der Arbeitsweise des Motors angemessen sein muß. Der von H. Jentzsch[3]) angegebene Zündwertprüfer für die Untersuchung von Kraftstoffen erwies sich infolge nicht genügender Berücksichtigung der Eigenarten der motorischen Verbrennung den praktischen Anforderungen nicht gewachsen. Demgegenüber ist zwar die Methode von Wenzel[4]) auf den Zündvorgang im Kohlenstaubmotor zugeschnitten; für die Bedürfnisse der analytischen Praxis ist aber dieses Verfahren zu kostspielig und zu kompliziert. Das neue Gerät, das im Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin entwickelt wurde, besteht im wesentlichen aus zwei getrennten Gefäßen, dem Vorratsgefäß und dem Reaktionsgefäß, die so miteinander verbunden werden, daß ersteres senkrecht über dem Reaktionsraum steht. Jedes dieser beiden Gefäße besteht aus einem zylindrischen Hohlkörper und einem mit Schrauben befestigten Deckel. Der Deckel des oberen Gefäßes trägt in der Mitte eine Spindel, die durch eine kräftige Feder auf den im Gefäßboden befindlichen Ventilschlitz gedrückt wird, so daß der Vorratsraum vom Zündraum druckdicht abgeschlossen ist. Durch einen Hebel kann die Verbindung zwischen den beiden Räumen hergestellt werden. Weiterhin besitzt der Deckel zwei Bohrungen, von denen die eine in radialer Richtung am Rande des Deckels mündet und in eine seitlich angebrachte Armatur führt. Der Deckel der unteren Bombe trägt neben dem zentral angeordneten Thermometerstutzen ein beiderseits mit Gewinde versehenes Rohrstück, das an den Bodenstutzen der Vorratsbombe angeschlossen wird. Eine dritte Bohrung verbindet den Innenraum mit einer seitlich angebrachten Armatur. Die Entfernung der festen und der gasförmigen Ver-

[1]) Vgl. auch diese Ztschrft. **120**, 132 (1940). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 919 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 237 (1936); Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **69**, 1353 (1925). — [4]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **Forschungsheft 343 (1931)**.

brennungsrückstände aus dem Zündraum geschieht durch eine im Gefäßboden befindliche und mit einem freien Regulierventil versehene Bohrung. Die beiden seitlichen Armaturen bestehen im wesentlichen aus je einem Manometer und einem Feinregulierventil und sind miteinander sowie mit der Luft- bzw. Sauerstofflasche verbunden. Zum Messen der Temperatur dient ein geeichtes Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement. Zur Beheizung des Reaktionsraumes hat sich nach anfänglichen Mißerfolgen mit metallischem Widerstandsmaterial ein primitiver Kohlegriesofen gut bewährt. Das Prinzip der Messungen ergibt sich aus der Konstruktion des Gerätes: Die zu untersuchende Brennstoffprobe wird in die Vorratsbombe eingefüllt und beim Anheben der Ventilnadel durch geringen Überdruck in das heiße Reaktionsgefäß eingeblasen, das mit so viel Luft oder Sauerstoff beschickt ist, daß die Probe vollständig verbrennen kann. Die zum Zeitpunkt des Einblasens herrschende Temperatur, die Arbeitstemperatur, muß dann innerhalb einer Meßreihe so weit erhöht oder gesenkt werden, daß eine Zündung eben noch nicht bzw. nicht mehr wahrnehmbar ist. Zweckmäßig ist es, nicht bei steigender, sondern bei fallender Temperatur zu arbeiten, so daß man die Bombe zunächst über den mutmaßlichen Zündpunkt hinaus aufheizt und während des Abkühlens die Zündung so oft wiederholt, bis sie zum erstenmal ausbleibt, d. h. bis der Zündpunkt eben unterschritten ist. Das Eintreten einer Zündung ist als Druckerhöhung am Manometer wahrzunehmen. Wenn man also die Zündungen bei fortschreitender Abkühlung der Bombe mehrfach wiederholt und jedesmal mit Hilfe eines Maximum-Manometers die vom Schleppzeiger fixierten Höchstdrucke mißt, so ordnen sich diese mit fallender Temperatur zu einer absteigenden Kurve, deren Schnittpunkt mit dem als geneigte Gerade dargestellten Anfangsdruck den Zündpunkt des betreffenden Brennstoffes ergibt.

Die Dichte der Verbrennungsluft, welche die Lage des Zündpunktes maßgebend beeinflußt, wird so gewählt, daß die Sauerstoffkonzentration stets das Dreifache des theoretischen Bedarfs der Brennstoffeinwage beträgt. Die jeweils erforderlichen Sauerstoff- und Brennstoffmengen können für jede beliebige Gefäßtemperatur und für jeden Heizwert aus graphischen Darstellungen direkt entnommen werden.

Um in den Zündvorgang näheren Einblick zu gewinnen und um die Druckmessung zu kontrollieren, wird der Druckverlauf vor, während und nach der Verbrennung mit zeitlicher Dehnung kinematographisch registriert und nach Auswertung der Einzelbilder kurvenmäßig dargestellt. An Hand dieser Kurven lassen sich über die einzelnen Phasen des Gesamtvorganges und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur genaue Aussagen machen. Im einzelnen ergab sich, daß die Dauer des Einblasens bei Luft $^1/_{10}$, bei Sauerstoff aber $^1/_{15}$ Sek. beträgt und innerhalb einer Meßreihe nahezu konstant ist. In genügender Entfernung vom Zündpunkt ist der Zündverzug praktisch gleich Null, steigt aber mit fallender Temperatur langsam an und nähert sich dann schnell dem Grenzwert. Die Verbrennungszeit nimmt bei Annäherung an den Zündpunkt mehr und mehr zu, was sich in der Verflachung der Kurven ausprägt. Die Abkühlung der

Gasladung erfordert in allen Fällen die gleiche Zeit und ist etwa 5 Sek. nach der Zündung beendet.

Die an Braunkohlen-Extrakten, Steinkohlen-Extrakt, Braunkohle, Steinkohle, Braunkohlen-Schwelkoks und Petrolkoks nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 100—105°, Zerkleinern und Aussieben der Korngrößen von 0—0,22 *mm* gewonnenen Ergebnisse sind zuverlässig und korrekt. Die Abweichungen gegenüber den Resultaten anderer Autoren sind auf die Verschiedenheit der Methoden und der Definition des Zündpunktes zurückzuführen.

Die Prüfung der Kraftstoffe für Hochleistungsdieselmotoren ist Gegenstand einer Untersuchung von K. Sipmann[1]). Die an Stelle der Anlaß- oder Aussetzverfahren sich immer mehr einführenden Methoden, bei denen am laufenden Motor die für den Verbrennungsablauf maßgeblichen Größen, insbesondere der Zündverzug, direkt gemessen werden, können mittels des neuen, abgeänderten CFR-Motors bzw. des von der I.G.-Farbenindustrie konstruierten Motors durchgeführt werden. Der neue CFR-Motor unterscheidet sich von dem bisher üblichen Modell durch die besondere Ausführung des Zylinders, dessen Kopf eine Wirbelkammer enthält, in die der Kraftstoff eingespritzt wird. Das Verdichtungsverhältnis wird hierbei nicht durch Aufstrich und Niederschrauben des Zylinders verändert; vielmehr ist die quer über dem Zylinderkopf liegende zylindrische Wirbelkammer mit einem durch eine Schraubenspindel verstellbaren Kolben ausgerüstet, durch dessen mehr oder minder tiefes Einschrauben in die Wirbelkammer das Verdichtungsverhältnis innerhalb der Grenzen von 1:9 bis 1:24 verändert werden kann. Eine Vereinfachung erfährt der Prüfmotor dadurch, daß der Kraftstoff in die Wirbelkammer eingespritzt wird und damit der normale Kolben, der auch beim Benzinbetrieb gebraucht wird, Verwendung finden kann, während beim alten CFR-Motor ein Spezialkolben erforderlich war. Die übrige Ausrüstung besteht in Boschpumpe und Düse sowie Bremsdynamo und den notwendigen Heizvorrichtungen. Die Vorrichtung zur Anzeige des Einspritz- und des Zündzeitpunktes wurde dem Verfahren des Pennsylvania State College[2]) nachgebildet. Die Nadel der Einspritzdüse und eine in einer Bohrung der Wirbelkammer angebrachte Membran sind mit dem Stift je eines elektromagnetischen Pick-Up verbunden. Bei einer Bewegung sowohl der Düsennadel als auch der Membran wird ein Stromstoß erzeugt, der über eine Verstärkeranlage ein Neonrohr zum Aufleuchten bringt, das je nachdem ob die Düse oder die Membran eingeschaltet ist, den Einspritz- oder den Zündzeitpunkt angibt. Gegenüber der Verwendung von Federkontakten und Sprungstabgeräten arbeitet die Vorrichtung ohne Störungen, da Funkenbildung und Änderungen der Federspannung sowie Kontaktschäden unmöglich sind.

Zur Messung wird die Einspritzung auf 18° vor dem oberen Totpunkt eingestellt und dann das Verdichtungsverhältnis so lange variiert, bis die Zündung im oberen Totpunkt erfolgt. Die Zündwilligkeit wird angegeben

[1]) Chem.-Ztg. **63**, 598 (1939). — [2]) P. H. Schweitzer und T. B. Hetzel, Journ. automot. Eng. 1936, S. 206.

durch das Verhältnis der gemessenen Verdichtungsverhältnisse im Vergleich zu Gemischen aus Ceten oder Cetan und Methylnaphthalin. Die nach dem Zündverzugsverfahren ermittelten Cetenzahlen liegen niedriger als die nach dem Anlaß- bzw. Aussetzverfahren erhaltenen, stehen aber untereinander in einem genügend linearen Verhältnis, um vergleichbar zu sein. Die Genauigkeit der Messung mit dem CFR-Motor soll bei täglicher Festlegung einiger Punkte der Eichkurve ± 1 Cetenzahl erreichen; bei Zugrundelegung einer mittleren Eichkurve soll die Abweichung nicht größer als ± 2 Cetenzahlen sein.

Der Motor der I.G.-Farbenindustrie ist ein stehender Einzylindermotor von 1 *l* Hubraum mit veränderlicher Drehzahl zwischen 500 und 2000 Umdr./Min. Das zwischen 1:8 und 1:25 veränderliche Verdichtungsverhältnis wird dadurch erzielt, daß der Zylinderkopf samt Laufbüchse durch eine Schnecken- oder Schraubenvorrichtung mehr oder minder tief über den Kolben geschoben wird. Im Gegensatz zu dem neuen CFR-Motor ist kein turbulenter Verbrennungsraum vorgesehen; die Einspritzung erfolgt direkt in eine im Kolben befindliche Höhlung. Als Einspritzdüse wird eine Einloch-Nadeldüse verwendet. Die übrige Ausrüstung besteht aus Verdampfungskühlung, Luftvorwärmung und Bremsdynamo. Zur Messung des Zündverzuges wird durch einen an der Einspritzdüse befindlichen Kontakt beim Einspritzen ein Neonrohr eingeschaltet, das durch eine Brückenschaltung dann ausgeschaltet wird, wenn eine in den Zylinderkopf eingebaute Ionisierungsstrecke durch die Verbrennungsgase leitend wird. Die Voreinspritzung wurde auf 20^0 vor dem oberen Totpunkt festgelegt, während als Maß für die Zündwilligkeit dasjenige Verdichtungsverhältnis gilt, bei dem ein Zündverzug von 18^0 gemessen wird. Der Motor ist auch zur Aufnahme des Druckverlaufs während der Verbrennung eingerichtet.

Eine einfache Laboratoriumsmethode zur Ermittlung der Zündwilligkeit beruht auf der Überlegung, daß die in Dieselkraftstoffen vorkommenden Kohlenwasserstoffe sich entsprechend der Ähnlichkeit ihres chemischen Aufbaus mit dem des Anilins mehr oder minder leicht in demselben auflösen. Die Mischungstemperatur der Paraffine liegt höher als die der Naphthene und diese wiederum wesentlich höher als die der Aromaten. Die notwendige Mischungstemperatur für alle drei Körperklassen steigt mit deren mittlerem Molekulargewicht. Da die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen einerseits mit deren Paraffingehalt und andererseits mit deren mittlerem Molekulargewicht ansteigt, ist eine gewisse Proportionalität des Anilinpunktes mit der Zündwilligkeit gegeben, wobei man als Anilinpunkt diejenige Temperatur definiert, bei der sich ein Volumenteil des zu untersuchenden Kraftstoffes gerade in der gleichen Menge frisch destilliertem Anilin löst. Weitere Beurteilungsmöglichkeiten für Dieselkraftstoffe ergeben sich nach den Arbeiten von M. Marder[1]) sowie R. Heinze und M. Marder[2]) durch Berücksichtigung des spezifischen Parachors und der spezifischen Refraktion.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 232 (1938/39). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **118**, 222 (1939/40).

Eine baldige Normung der Zündwilligkeitsprüfung muß angestrebt werden.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Brennstoffen hat A. G. Bogdantschenko[1]) unter Verwendung des Apparates nach J. Wirtz[2]) ausgearbeitet. Es werden Einwagen von 0,2 *g* des festen Brennstoffes verwendet. Für eine Untersuchung sind 5—8 Min. notwendig; die erzielte Genauigkeit der Analysen schwankt um 0,05%.

Über die Methodik der Probenahme der Verbrennungsprodukte beim Heizen von Koksöfen mit Hochofengas machen W. T. Tschertok und S. P. Staruschkin[3]) nähere Angaben. Die Kontrolle der Verbrennungsprodukte beim Beheizen von Koksöfen mit Hochofengas kann nur mit Hilfe einer Analyse der Verbrennungsprodukte erfolgen. Es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse der Analysen innerhalb erheblicher Grenzen schwanken, je nachdem wie tief bei der Probenahme das aus Quarz oder noch besser aus Eisen bestehende Probenahmeröhrchen in den Verbrennungsgasstrom eingeführt wird. Weiterhin ist von Einfluß, ob die Düsenöffnung des Probenahmeröhrchens in der Stromrichtung oder der Stromrichtung entgegengesetzt gerichtet ist. Konstante Analysenergebnisse lassen sich erzielen, wenn man das Röhrchen 250—300 *mm* tief einführt, und zwar so, daß es senkrecht zum Gasstrom liegt und die Öffnung dem Strom entgegengestellt ist.

Über die Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe im Koksgas hat S. B. Wsseljubski[4]) gearbeitet. Die neue Methode beruht auf der Ermittlung der Gewichtszunahme eines mit A-Kohle beschickten Röhrchens beim Durchleiten des zu untersuchenden Koksgases. Dieses wird vor der Untersuchung in einem Wattefilter und in Bädern aus Alkalilaugen, Bleiacetat und Pikrinsäure von Teer, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Naphthalin befreit und im Chlorcalciumturm getrocknet. Vor dem Benzol-Skrubber sind zur Ausführung der Analyse 15—20 *l* und nach dem Skrubber 40—50 *l* Koksgas nötig.

Eine Untersuchung von A. Accardo[5]) über die Bestimmung von Phosphor in Kohlen für den metallurgischen Gebrauch ergab, daß die in Deutschland übliche Methode nach den Laboratoriumsvorschriften des Kokereiausschusses zur Bestimmung von Phosphor in Koks bei Gegenwart von Phosphorvanadium und Titan nicht geeignet ist, da sich Vanadium-Phosphormolybdat bildet, das sich in der Waschflüssigkeit leichter löst als Ammoniumphosphormolybdat. Außerdem verhindern Titan und Vanadium die vollständige Ausfällung des Phosphors. Zur Vermeidung der durch das Vanadium verursachten Fehlerquelle reduziert man das Vanadat mittels Schwefeldioxyds zu Vanadyl

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 105 (1937); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 301 (1939). — [2]) Stahl u. Eisen **33**, 449 (1913). — [3]) Koks und Chem. (russ.) **8**, Nr. 12, S. 20 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2999 (1939). — [4]) Koks und Chem. (russ.) **7**, Nr. 1, S. 52 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 989 (1938). — [5]) Riv. tecn. Ferrovie ital. **54** (27), 298 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1906 (1939).

und nimmt dann die Fällung bei Zimmertemperatur vor. Titangehalte von weniger als 0,2% verursachen keine Analysenfehler.

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Verbrennlichen in carbonathaltigem Grubenstaub gibt A. E. Beet[1]) an. Es beruht darauf, daß man zur Verbrennung der Staubprobe eine Temperatur wählt, bei der zwar alle Kohlenanteile verbrennen, aber noch keine merkliche Zersetzung von Calciumcarbonat oder von Calciummagnesiumcarbonat erfolgt. Diese zweckmäßige Temperatur liegt bei $600^0 \pm 20^0$.

Zur Methodik der Bestimmung des Destillates bis 180° im Rohbenzol hat M. I. Ljukimsson[2]) eine Untersuchung angestellt. Der bei einer Temperatur bis 180° aus dem Spilkerkolben abdestillierte Benzolanteil vom Rohbenzol zeigt seinen Prozentgehalt im letzteren an. Bei dieser Bestimmung wird der im Kühler verbleibende etwa 1—2% betragende Rest nicht berücksichtigt. Eine Analyse solcher Reste aus 250 Destillationsversuchen desselben Rohmaterials ergab, daß die Zusammensetzung der im Kühler verbleibenden Reste mehr derjenigen des Destillats bis 180° gleicht als den im Kolben verbleibenden Resten. Um Verluste und damit bedeutende Analysenfehler zu vermeiden, muß also der Kühlerrest zum Destillatanteil zugerechnet werden.

Über die Frage, wie der Grad der Zersetzung und der Verarbeitung des rohen Torfes zu bestimmen ist, hat S. I. Ssidjakin[3]) eine Untersuchung angestellt. Es wurde gefunden, daß der Grad der Trübung, die beim Absetzen wäßriger Torfaufschlämmungen bestehen bleibt, den Grad der Zersetzung des Torfes sowie seine Beeinflussung durch Arbeitsvorgänge anzeigt. Weiterhin können der Wassergehalt und die Viscosität des Bodensatzes als Test herangezogen werden. L. Hänel.

Holz. Kritische Betrachtungen über die von G. Friesen[4]) empfohlene Holzreaktion haben J. Kisser und K. Lohwag[5]) angestellt. Sie besprechen nach Erwähnung verschiedener anderer Holzreaktionen die Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure und ferner die mit Anilinsulfat. Wenn, nach den Verfassern, auch die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nicht als „die Reaktion auf Lignin schlechthin" hingestellt werden kann, so zeigt sie doch bestimmte konstante Begleitstoffe des Lignins an und tritt damit überall ein, wo Verholzung vorhanden und auch in anderer Weise nachzuweisen ist; sofern nicht die endgültige bisher noch nicht völlige Aufklärung der Chemie des Lignins neue Erkenntnisse bringt oder an die Stelle der Phloroglucin-Salzsäurereaktion wirklich bessere treten, wird sie auch zukünftig ihren Platz behaupten. G. Friesen geht davon aus, daß, wenn man Zucker im Reagensglas etwa 2 *mm* hoch mit Salzsäure bedeckt und dann einige Tropfen einer alkoholischen 10%igen Phloroglucinlösung zusetzt, bei Verwendung von 10%iger Salzsäure im Verlauf von 24 Stdn. bei Laevulose und Saccharose eine typische

[1]) Fuel Sci. Pract. **17**, 373 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1906 (1939). — [2]) Koks und Chem. (russ.) **8**, Nr. 12, S. 30 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2999 (1939). — [3]) Torf-Ind. (russ.) 1937, Nr. 12, S. 20; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4257 (1938). — [4]) Ber. Deutsch. Botan. Ges. **53**, 186 (1935). — [5]) Mikrochemie **24**, 179 (1938).

Rotfärbung auftritt, entsprechend dem Farbton des mit Phloroglucin-Salzsäure behandelten Fichtenholzes; bei Verwendung von 37%iger Salzsäure tritt die Rotfärbung bedeutend eher ein; außerdem reagiert auch die Dextrose mit einer Rotfärbung in Form eines roten Ringes an der Berührungszone des Zuckers mit der überstehenden Flüssigkeit. Keine Rotfärbung zeigen Arabinose, Xylose (hier erfolgt sie nur beim Erhitzen mit Phloroglucin-Salzsäure), Mannose, Galactose, Maltose und Inulin. Die Verfasser meinen, daß, wenn G. Friesen folgert, daß die bei gewissen Zuckern erhaltene Rotfärbung für die Deutung der Phloroglucinfärbung pflanzlicher Zellmembranen nicht unwesentlich sei, sie dieser Ansicht nicht beipflichten können; die Nachprüfung der Farbreaktionen von Phloroglucin, Salzsäure und Zuckern zeige, daß z. B. Saccharose mit einer kräftigen Rotfärbung nur reagiert, wenn eine feste Probe mit Salzsäure versetzt und dann Phloroglucin zugefügt wird. Eine gesättigte wäßrige Zuckerlösung, mit 37%iger Salzsäure überschichtet, reagiert nach Phloroglucinzusatz innerhalb 24 Stdn. nur noch mit einer Rosafärbung, während verdünntere Lösungen auch innerhalb mehrerer Tage mit 37%iger Salzsäure keine Spur von Rotfärbung erkennen lassen. Die Rotfärbung tritt also nur bei einem gewaltigen Zuckerüberschuß ein: das sind aber Voraussetzungen, die für die Pflanzenzellmembran niemals zutreffen können. Um klar zu sehen, haben die Verfasser Schnitte durch Pflanzengewebe 15 Min. lang in destilliertem Wasser gekocht, so daß etwa darin vorhandene freie Zucker als restlos entfernt gelten konnten; weitere Schnitte haben sie 15 Min. hindurch mit einer gesättigten Saccharoselösung durchtränkt und dann oberflächlich mit Wasser abgespült. Diese so vorbehandelten und die unbehandelten Schnitte haben sie in üblicher Weise der Phloroglucin-Salzsäurereaktion unterworfen mit dem Ergebnis, daß alle Schnitte in gleicher Weise die typische Rotfärbung der verholzten Elemente zeigten und keinerlei Unterschiede erkennen ließen. Selbst die Gegenwart so großer Zuckermengen hat also zu keiner zusätzlichen Rotfärbung geführt oder den Ausfall der Holzreaktion zu beeinflussen vermocht. Um so weniger könnten daher bei der nur kurzen Einwirkung der Salzsäure etwa in Spuren auftretende Hydrolyseprodukte aus den Zellwänden die von G. Friesen erwähnte Rotfärbung zeigen. Eine etwaige Hydrolyse müßte auch eher an den reinen Cellulosewandungen einsetzen, wo ja die Cellulose, Hemicellulose und Pektinstoffe den Angriffen der Säure direkt zugänglich sind; dort müßte sich auch die Rotfärbung zuerst zeigen, falls an ihrem Zustandekommen tatsächlich Zucker mitbeteiligt sind. Umgekehrt müßte aber an den verholzten Membranen die Rotfärbung viel schwächer auftreten, da ja durch die Lignineinlagerung Cellulose und Pektin weithin geschützt sind und das „Lignin" selbst auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung nach einer Salzsäureeinwirkung keinen Zucker zu liefern vermag. — Läßt man mit 37%iger Salzsäure und Phloroglucin versetzte feste Saccharose oder eine gesättigte Saccharoselösung mehrere Tage stehen, so tritt im ersteren Falle eine intensive Schwarzbraunfärbung, im letzteren eine Rotbraunfärbung ein; verdünnte Zuckerlösungen färben sich braun bis gelbbraun. Analoge Farbänderungen

sollten im Lauf der Zeit auch an den mit Phloroglucin-Salzsäure behandelten Holzmembranen eintreten. Das ist aber keineswegs der Fall. K. Lohwag[1]) hat wiederholt Schnitte nach Ausführung der Phloroglucinreaktion längere Zeit hindurch in der Reagenslösung belassen und kontrolliert, aber niemals bemerken können, daß in der Folgezeit die Rotfärbung der verholzten Membranen von einer Braunfärbung abgelöst würde: das Rot verblaßt allmählich, und schließlich werden die Membranen hell rötlichgelb oder farblos. — Wichtig ist auch die Tatsache, daß andere Holzreaktionen, bei denen keine oder nur ganz schwache Säureeinwirkung auf die Membranen stattfindet, mit der Phloroglucinreaktion völlig übereinstimmen. Dies gilt zunächst für die Anilinsulfatreaktion, bei der ja meist 1% Anilinsulfat in 1%iger Schwefelsäure gelöst wird. Nach eingehenden Versuchen der Verfasser decken sich die beiden Reaktionen mit Ausnahme der Reaktionsfarbe vollkommen. Durch die kurze Einwirkung der 1%igen Schwefelsäure, noch dazu in der Kälte, ist eine ins Gewicht fallende Hydrolyse von Zellwandstoffen wohl kaum anzunehmen. Um aber auch solchem Einwand zu begegnen, sei erwähnt, daß die Gelbfärbung der verholzten Zellwände auch eintritt, wenn das Anilinsulfat in 1%iger Essigsäure gelöst wird, und schließlich auch, wenn man als Lösungsmittel reines Wasser verwendet. Beim fluorescenzmikroskopischen Nachweis der Verholzung wird jegliche Einwirkung auf die Schnitte vermieden, da hier die Schnitte in destilliertem Wasser oder in Glycerin zur Untersuchung gelangen. Trotzdem deckt sich der fluorescenzmikroskopische Ligninnachweis völlig mit dem durch Phloroglucin-Salzsäure.

Weiter kritisieren die Verfasser eine von G. Friesen vorgeschlagene neue Methode der Färbung „verholzter" Wände mit Quecksilbersulfid. Die Methode schreibt vor, daß die auf Lignin zu untersuchenden Gewebsteile 30 Min. lang mit 1%iger Quecksilberacetatlösung (schwach essigsauer) im kochenden Wasserbad behandelt und hierauf nach gründlichem Wässern (6maliger Wasserwechsel und 5stündiges Stehenlassen in etwa 0.5%iger Essigsäure) in eine Mischung von je 3 *ccm* frisch bereitetem Ammoniumsulfid und Wasser — 1 Tropfen 2%iger Essigsäure übertragen werden. Hierin verbleiben die Schnitte je nach ihrer Dicke 5—10 Min., bis die eingetretene Schwarzfärbung mit bloßem Auge deutlich sichtbar ist. Nach G. Friesen werden dadurch Wände der Gefäße, Bastfasern, Kork und unter Umständen das Plasma tief schwarz gefärbt; schwach gefärbt werden die Collenchymwände, von denen sich die Mittellamellen durch intensivere Färbung deutlich abheben können. Ungefärbt bleiben Cambium, Siebröhren und stellenweise die Mittellamellen der Gefäße. G. Friesen teilt ferner mit, daß bei den einzelnen Pflanzenarten Farbunterschiede auftreten, die jeweils im einzelnen festzustellen und zu werten sind. Positiver Ausfall der Reaktion wurde ferner bei Braunalgen und bei Flechten beobachtet. Die neue Methode soll bei exakter Durchführung sehr schöne kontrastreiche Bilder ergeben, in denen „verholzte" Wände von unverholzten einwandfrei zu unterscheiden seien. Die Verfasser wenden zunächst dagegen ein, daß vor allem Eiweißstoffe aller

[1]) Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 314 (1936).

Art die gleiche Reaktion ergeben, so daß schon darin ein Grund zu Irrtümern liegt. Ferner geben die vielverbreiteten Gerbstoffe die gleiche Reaktion, so daß jede Eindeutigkeit der Reaktion ausgeschlossen scheint. Behandeln die Verfasser derartige Schnitte mit Eau de Javelle, so fällt durch Entfernung der Holzsubstanz die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nur noch ganz schwach oder völlig negativ aus. Die Quecksilberreaktion fiel bei so behandeltem Eichenholz viel heller aus, blieb bei Tannenholz gleich dunkel und fiel bei Fichtenholz nicht oder nur eine Spur heller aus. Die Verfasser zeigen, daß diese Färbungen sehr wahrscheinlich dem Gehalt an Pektinstoffen zuzuschreiben sind. — Aus ihren Ausführungen geht hervor, daß sie die Quecksilberreaktion für völlig unspezifisch erklären, d. h. daß sie mit den verschiedensten Stoffen eintritt, also zum histochemischen Nachweis verholzter Zellwände nicht in Betracht kommt.

Über den diagnostischen Wert des mikroskopischen Aschenbildes der wichtigsten heimischen Hölzer berichten J. Kisser und L. W. Sekyra[1]). Nach einer Übersicht über die Probleme, die besonders auch die Kriminalistik an die Charakterisierung kleinster Holzteilchen, Splitter und Sägemehl stellt, sowie über bisherige Arbeiten auf dem Gebiete der Mikrochemie der Hölzer gehen sie auf das Problem der Aschenuntersuchung ein, streifen die Arbeiten von K. Ohara[2]) und J. Kisser[3]) und bringen dann eine geschlossene Übersicht über das Aschenbild der wichtigsten heimischen Hölzer. Bezüglich der Methodik der Veraschung sowie der Präparation der Aschen verweisen die Verfasser auf die zusammenfassende Bearbeitung dieser Methode von J. Kisser[3]). Unter den 62 untersuchten heimischen Holzarten haben sie 29 Arten ausgelesen, deren Aschenbild keine charakteristischen Strukturen aufweist. Bei den übrigen 33 Holzarten lassen sich mehr oder minder reichlich Krystalle bzw. sonstige mineralische Abscheidungen in der Asche nachweisen. Sie lassen sich in folgende vier Gruppen zusammenfassen. I. Nur Einzelkrystalle (aus ehemaligem Calciumoxalat): zehn Arten. II. Nur Drusen vorhanden: sechs Arten. III. Einzelkrystalle und Drusen vorhanden: neun Arten. IV. Abgüsse verschiedener Zellelemente allein oder neben Krystallen: acht Arten. — Außer der Charakterisierung durch die genannten Gruppen ist durch die Art der Anordnung der Krystalle eine weitere Charakterisierung möglich, ob sie einzeln, in Gruppen oder in Reihen liegen, ob es sich im letzteren Falle um Krystalle des Holzparenchyms oder der Markstrahlen oder um beides gleichzeitig handelt, ferner durch ihre Menge, ihr Aussehen und ihre Größe. Der von K. Ohara (a. a. O.) auf dem Aschenbild aufgebaute Bestimmungsschlüssel kann allerdings meist nur verwendet werden, wenn größere Holzproben zur Verfügung stehen, denen entsprechende Schnitte zur Veraschung entnommen werden können, da bei kleineren Fragmenten oder Spuren von Holz-

[1]) Mikrochemie **25**, 157 (1938). — [2]) Denkschrift Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **100**, 301 (1926). — [3]) Methodik d. Herstellg. pflanzl. Aschenbilder u. Kieselskelette sowie von Anthrakogrammen in: E. Abderhalden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden Abt. XI, Teil 4, S. 193 (1931).

oder Sägemehl viele für die genaue Bestimmung wichtige Einzelheiten verschwinden. Trotzdem ist aber auch dann vielfach das Vorhandensein oder Fehlen bestimmter Aschenbestandteile und ihre Lagerung einwandfrei festzustellen und kann in kritischen Fällen wertvolle Fingerzeige geben. Die ausführliche Beschreibung und Klassifizierung der Aschen von 62 Holzarten ist im Original einzusehen.

Chemische Studien über Holzkonservierung veröffentlichen R. E. Waterman, J. Leutritz und C. M. Hill[1]). Die meisten Laboratoriumsversuche macht man mit Blöcken aus Tannen-Jungholz, die mit den zu prüfenden Schutzmitteln getränkt werden. Apparatur: Man benutzt billige Konservengläser in zwei Größen: a) Größere (12 *cm* hoch, 6 *cm* Durchmesser) mit Schraubdeckel dienen als Kammer, in der man am besten die Feuchtigkeitsbedingungen für die Fäulnis halten kann. b) Kleinere weithalsige Warengläser (6 *cm* hoch, 3 *cm* Durchmesser) enthalten eine dünne Platte von unbehandeltem Saftholz (4,5 × 2,5 × 0,3 *cm*), in die zwei Löcher von 0,5 und 0,2 *cm* Durchmesser mit etwa 1 *cm* Abstand gebohrt sind. Diese Jungholzscheiben dienen als Nährböden zum Wachstum des betreffenden Pilzes. Der zur Prüfung getränkte Holzblock wird auf der dünnen Jungholzscheibe mittels hölzerner Halter von 6,5 *cm* Länge und der in die Scheibe und in den Block gebohrten Löcher befestigt. Hat man den Apparat zusammengesetzt, so gibt man einige Zentimeter hoch Wasser in das äußere Gefäß, jedoch nicht bis zur Höhe des inneren Gefäßes (das Zugeben von Wasser in das innere Gefäß geschieht nach der Sterilisierung, um zu verhindern, daß das während des Abkühlens gebildete Vakuum in den Holzzellen nicht dieses Wasser aufsaugt und so das Holz soweit sättigt, daß eine Fäulnis verhindert wird). Man sterilisiert nun, indem man in einem Autoklaven den ganzen Apparat 30 Min. lang unter 1½ Atm. Dampfdruck setzt. Sind die Flaschen dann genügend abgekühlt, so gibt man steriles Wasser in das innere Gefäß mit Hilfe einer Hebervorrichtung zu, so daß dem Pilz eine über die Fasersättigung hinausgehende, für ein Fäulnismaximum nötige Feuchtigkeit zur Verfügung steht. Mit Hilfe eines sterilen Platinspatels schneidet man aus einer auf Agar gezüchteten Reinkultur eines holzzerstörenden Pilzes eine kleine Impfprobe heraus und bringt sie auf den Holzstreifen an das Ende gegenüber dem zu prüfenden Block. Ist die Impfung ausgeführt, so deckt man die Flaschen wieder zu und bringt sie für einen längeren Zeitraum, gewöhnlich für 24 Wochen, in einen Brutraum, der auf 26—28° C gehalten wird. Vorbereitung des Prüfblocks: Man muß das Holz, gewöhnlich Südtanne des Kurzblatt-Typus, sorgfältig auswählen; es soll hinsichtlich Wuchsart, Dichte und Verhältnis von Frühjahrs- zu Sommerholz einheitlich sein. Jede Anwesenheit von Hartholz- oder Jungholzflecken oder ein anderes Merkmal von beginnendem Eindringen fremder Organismen genügt als Grund, es zurückzuweisen. Man schneidet Blöcke von 2 × 2 × 2 *cm* von solchem Holz, bohrt Löcher von 0,2 *cm* Durchmesser hinein, numeriert sie und stellt sie in geeigneten Gestellen auf, die mit eingelöteten Nägeln

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 306 (1938).

versehen sind. Man bringt, um später das Wägen zu vereinfachen, zuerst sämtliche Heizblöcke auf eine gleichmäßige konstante relative Feuchtigkeit von 76% bei 30° C, die man durch Anwendung eines bakteriologischen Brutschrankes mit langsam laufendem Ventilator und Pfannen mit gesättigter Kochsalzlösung erhält. Die so vorbereiteten Blöcke wägt man nun zuerst bei Zimmertemperatur und reiht sie dann nach der Ordnung ihrer auf- oder absteigenden Gewichte auf die Gestelle auf. Der Zeitraum, den man braucht, um Ausgleichsgewichte zu erlangen, schwankt mit der Menge des trocknen Holzes im Brutschrank und der äußeren Feuchtigkeit, aber der mittlere Zeitbedarf beträgt 3—4 Tage. — Raumbestimmungen macht man entweder mittels eines Mikrometers, was aber viel Zeit erfordert und, besonders bei der Messung für das Loch, nur annähernd richtig wird, oder besser durch Quecksilberverdrängung. Man bringt ein 100 *ccm*-Becherglas mit Quecksilber auf die eine Schale einer gewöhnlichen Waage und gleicht durch Gewichte auf der anderen Seite aus. — Man spießt nun den zu messenden Holzblock auf eine Seziernadel und drückt ihn unter die Quecksilberoberfläche, doch so, daß der Block nicht Boden oder Wände des Gefäßes berührt. Die Kraft der Hand, die dazu nötig ist, den Block unter der Quecksilberoberfläche zu halten, wird dann durch zusätzliche Gewichte auf der anderen Waagschale ausgeglichen (der Verfasser will den Gebrauch der Hand durch einen entsprechenden Apparat ersetzen). Diese Gewichte, die dem Gewicht des verdrängten Quecksilbers entsprechen, werden dann auf das Blockvolumen umgerechnet, wobei man bei der Temperaturkorrektion auch das spezifische Gewicht des Quecksilbers zu berücksichtigen hat. Schließlich hat man die Blöcke durch Abbürsten von etwa anhaftendem Quecksilber zu befreien, das sich sonst beim abermaligen Wägen bemerkbar machen müßte. Die Blöcke sind nun zum Tränken mit den zu untersuchenden Schutzmitteln bereit. Zum Tränken ist gewöhnlich eine abgestufte Reihe von Verdünnungen der zu prüfenden Schutzmittel, in einem angemessenen Lösungsmittel gelöst, erwünscht, um sich der geringsten wirksamen Konzentration für wenigstens einen Fall zu nähern. Man bringt die nötige Anzahl von Blöcken, die beschwert werden, um ihr Eintauchen zu sichern, in einen Behälter von geeigneter Größe unter eine Glasglocke, die mit einem Scheidetrichter ausgerüstet ist. Nachdem man die Glasglocke bis auf 2 *cm* Quecksilberdruck luftleer gemacht hat, hält man dieses Vakuum 5 Min. lang. Der Verschlußhahn der Luftpumpenleitung wird dann geschlossen und eine genügende Menge der Lösung wird aus dem Scheidetrichter eingelassen, so daß die Blöcke völlig bedeckt sind, wenn die Luft ausgetrieben war. Man läßt sie kurze Zeit in der Lösung, nimmt sie dann heraus, wischt sie oberflächlich ab und wägt sie. Das so erhaltene Gewicht braucht man für die Berechnung der theoretischen Zurückhaltung. Ist das Lösungsmittel von den Blöcken verdampft, so steckt man sie wieder auf die Gestelle, bringt sie in die Feuchtigkeitskammer und bringt sie wieder auf konstantes Gewicht. Die Differenz zwischen dem Feuchtigkeitsgewicht vor und nach der Behandlung dient als Grundlage zur Errechnung des tatsächlich Zurückgehaltenen, und

das schließliche Ausgleichsgewicht benutzt man auch als Anfangsgewicht des behandelten Blocks, bevor man ihn der Einwirkung des Pilzes aussetzt.

Auswahl der Pilze: Bei jeder Prüfung benutzt man wenigstens vier Organismen aus einer vom Verfasser aufgestellten Liste, die im Original einzusehen ist. Die Wahl der einzelnen Pilze hängt von ihrer Häufigkeit und ihrer Bedeutung ab, ferner von der Wachstumsenergie, der Menge von Fäulnisprodukten, wie man sie durch den Gewichtsverlust von unbehandelten Mustern messen kann, und ihren bekannten Abneigungen gegen gewisse Arten von Verbindungen. Die Arbeit enthält Beschreibungen des Verhaltens einer Reihe aus obigem Verzeichnis herausgegriffener Pilzarten. — Die Darstellung der Ergebnisse wird sehr erleichtert durch die Kontrolle mittels unbehandelter Blöcke, die jedem der Prüfpilze ausgesetzt werden, und mittels getränkter Blöcke, die durch den ganzen Kreislauf ohne Pilzeinimpfung mitgenommen werden. Sie sind von Wichtigkeit, wenn die ausgesetzten Blöcke zerschnitten auf Grund ihrer Festigkeit eingeteilt werden. Bei Gebrauch solcher Kontrollen stehen drei Beurteilungen zur Verfügung: a) Das Wachstumsmaß wird alle 4 Wochen mit Beziehung auf das geringste unbehandelte Muster genommen. Die Bezeichnung des Wachstums ist ein Zahlenpaar, von dem die erste Zahl die Ausdehnungsgröße des Blocks und die zweite die Hochgradigkeit und Energie angibt.

b) Der aus dem Gewichtsausgleich vor und nach der Einwirkung des Pilzes errechnete Gewichtsverlust.

c) Die dritte Grundlage zur Beurteilung der Vorzüge eines Schutzmittels wird durch Zerschneiden und Zerbrechen der Blöcke in kleine Stücke bestimmt. Die verbleibende Festigkeit der ausgesetzten Blöcke kann so mit der Festigkeit der Kontrollblöcke verglichen werden. Das Zerschneiden des Kontrollblocks bietet auch ein Anzeichen für eine etwaige chemische Einwirkung des Schutzmittels auf das Holz. — Abänderungen und besondere Merkmale: Die Verfasser geben noch besondere Vorschriften für sehr flüchtige, für wasserlösliche, für sehr giftige Schutzmittel und beschreiben einen vorhergehenden Auslaugeprozeß. Das geschilderte Verfahren kombiniert geschickt die Methode der Petrischalen, die im Forest Products Laboratory durch C. A. Richards[1]) entwickelt worden ist, und die der Kolbenmethode von H. Schmitz[2]). K. Fresenius.

Cellulose, Zellstoff. Eine schnelle Charakterisierung der Cellulosefaser erreicht O. K. Hiller[3]) durch die Bestimmung der Chlorzahl (ClZ.); sie ist annähernd gleich dem Ligningehalt, der nach C. G. Schwalbe und Ernst Becker[4]) bestimmt werden kann. Zur Chlorierung werden 150 *ccm* Chlorwasser mit 0,335 Chlorgehalt genommen.

---

[1]) Proc. Americ. Wood Preserv. Assoc. **19**, 127 (1923). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 76 (1929). — [3]) Papier-Ind. (russ.) **16**, Nr. 5, 5 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3486 (1938). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **32**, 229 (1919).

Zur Bestimmung von Orthocellulose werden die Fasern nach der Chlorierung in einem Büchnertrichter mit Leinenfilter gut mit destilliertem Wasser ausgewaschen und in einem 100 *ccm*-Becherglas 10 Min. lang mit 12%iger Lösung von Natriumsulfit gekocht, erneut durch den Büchnertrichter filtriert, gewaschen und, nach dem Trocknen bei 100° C, gewogen. Für die Bestimmung von Pentosanen wird 0,1 *g* lufttrockner Cellulose (Feuchtigkeit bis zu 8%) mit 10 *ccm* Testoni-Mischung (90 *ccm* Eisessig + 10 *ccm* Salzsäure) versetzt und 45 Min. lang bei 45° C hydrolysiert, dann filtriert man die Mischung und wäscht mit Testoni-Mischung nach, bis das Filtrat 10 *ccm* ausmacht. Die erhaltene Lösung versetzt man mit 0,025 *g* Phloroglucin, erhält 4 Min. lang bei genau 80° C im Wasserbad und vergleicht dann schnell colorimetrisch mit einer Standardlösung. Zur Bestimmung des Orthocelluloseverlustes bei der Hydrolyse wird die nach dem Hydrolyseverlust zurückgebliebene Cellulosemenge bei 100° C getrocknet und gewogen. Die Analyse dauert etwa 3½ Stdn.

Zur Bestimmung der Viscosität von Cellulose verfährt W. W. Pljaschkewitsch[1]) wie folgt: Zum Trocknen der Cellulose vor der Bleiche zwecks Viscositätsbestimmung entnimmt man aus der Mitte 1,5—2 *l* in kleinen Anteilen und davon 100 *g*, die mit 300 *ccm* Wasser vermischt werden. Man filtriert mit der Saugpumpe, bis das Wasser in Tropfen abfließt (1—1½ Min.) und schüttet den Filterinhalt auf drei Celluloseblätter von 20 *qcm* normaler Stärke. Die Masse wird dann mit drei Celluloseblättern bedeckt, zwischen zwei Tonplatten gelegt und 5 Min. lang mit 10 *kg* belastet. Die so abgepreßte Cellulose enthält im Durchschnitt 79,85% Wasser (ungebleicht) oder 78,2% Wasser (gebleicht). Zur Bestimmung der mittleren Feuchtigkeit sind 50—80 Bestimmungen erforderlich. Die zur Bereitung der 1%igen Lösung erforderliche Cellulosemenge läßt sich dann leicht berechnen. Die Methode ist auch bei der Bestimmung der Cellulosehärte verwendbar.

Eine Schnellbestimmung der Feuchtigkeit von Cellulose geben W. W. Pljaschkewitsch und S. P. Smurowa[2]) an: Man leitet Luft durch auf 150—160° C erhitzte Tonstücke und weiterhin über das zu trocknende Cellulosematerial. Bei 150—160° C ist der Trocknungsvorgang in 10—15 Min. beendet.

Über Verfahren zur Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfitzellstoffen veröffentlichen K. Schwabe und H. Fiedler[3]) eine ausführliche Arbeit:

I. Neue Methode zur Bestimmung des Aufschlußgrades: 2 *g* absolut trocknen Zellstoff gibt man in etwas Wasser und läßt längere Zeit weichen. Der durchweichte Stoff wird dann durch einen elektrisch betriebenen Rührpropeller in einem geeigneten Gefäß mit weitem Halse zerteilt, bis man keine gröberen Teile mehr wahrnehmen kann und ein homogener Faserbrei entstanden ist. Auf einer kleinen Nutsche (7 *cm* Durchmesser) wird der Faserbrei unter Verwendung eines nicht zu weichen Filters

[1]) Papier-Ind. (russ.) **15**, Nr. 9, 84 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 781 (1938). — [2]) Papier-Ind. (russ.) Nr. 4, 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 782 (1938). — [3]) Wochenbl. f. Papierfabrikation **68**, 912, 1002, 1024 1937); **69**, 5, 51 (1938).

scharf abgesaugt. Man kann dann den Stoff leicht und vollständig mit der Hand von dem Filter „abschälen". Die Probe soll so trocken sein (etwa 4—5 *g* Wassergehalt), daß sich mit der Hand kein Wasser mehr auspressen läßt. Man gibt darauf den Zellstoff in ein 100 *ccm*-Becherglas, gießt aus einem Meßglas 65 *ccm* Reaktionslösung hinzu (man füllt 155 *ccm* 4%ige Natronlauge, aus analysenreinem Ätznatron hergestellt, mit 130 *ccm* 10%iger KaliumeisenIII-cyanidlösung, ebenfalls aus analysenreinem Salz, zum Liter auf und bewahrt vor Licht geschützt in brauner Flasche auf), rührt mit einem Glasstab gut durch und läßt die Probe in einem Wasserbad bei 20° C 1 Stde. lang unter Ausschluß von direktem Sonnenlicht stehen, saugt dann auf einer kleinen Nutsche mittels einer 0,5 *l*-Saugflasche ab, wäscht aus, bis das Waschwasser nicht mehr gelb gefärbt ist, das Gesamtvolumen jedoch 200 *ccm* nicht übersteigt, säuert mit etwa 10 *ccm* 20%iger Schwefelsäure an, gibt 2 *ccm* FeII-Indikator zu (0,25 *g* $FeSO_4$. 7 H_2O pro analysi, zum Liter gelöst und mit etwas Schwefelsäure angesäuert) und titriert gleich in der Saugflasche mit 0,05 n-Kaliumpermanganatlösung. Die Titration soll nicht zu langsam erfolgen, am Schluß Tropfen auf Tropfen ohne Pause, bis die anfänglich auftretende Grünfärbung in Gelb umschlägt. Die abgelesene Anzahl Kubikzentimeter 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung gilt als Kennziffer für den Aufschlußgrad des Zellstoffs; davon ist noch abzuziehen die Menge 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung, die nötig ist, um 65 *ccm* Reaktionslösung + 10 *ccm* 20%ige Schwefelsäure + 2 *ccm* FeII-Indikator bis zum Umschlag zu titrieren; das sind gewöhnlich 0,3 *ccm* 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung.

II. Anwendung der potentiometrischen Titration auf die Benzidinmethode von W. Nippe[1]): 10 *g* absolut trocknen Holzstoff zerteilt man durch Rühren, saugt den Faserbrei auf einer Nutsche ab und wägt den vom Filter losgelösten Stoff, wodurch die darin vorhandene Wassermenge genau festgestellt werden kann. Dann verdünnt man unter Berücksichtigung des im Zellstoff verbliebenen Wassers mit Wasser auf 125 *ccm* und gibt 100 *ccm* 0,05 n-Benzidinlösung zu, saugt nach etwa ½ Stde. ab und entnimmt mittels einer 50- und einer 25 *ccm*-Pipette 75 *ccm* des Filtrats, fällt dann nach W. Nippe das Benzidinsulfat aus und titriert; nur führt man die Filtration des Benzidinniederschlags auf einer Nutsche von 4,5 *cm* Durchmesser aus. Den Niederschlag spritzt man dann zum Teil in einen Erlenmeyerkolben und führt schließlich das Filter selbst mittels einer Pinzette dahin über; man gibt die entsprechende Menge Bariumchloridlösung zu, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt bis zur völligen Zerfaserung des Filters, worauf man in Anlehnung an die Vorschrift von E. Schmidt und C. Hönn[2]) mit 0,05 n-Natronlauge titriert. Diese Ausführung gestattet ein schnelleres Filtrieren des Benzidinsulfatniederschlages.

III. Vergleich der KaliumeisenIII-cyanid-Methode mit der Aminzahl nach W. Nippe, der Zahl nach B. Johnsen-A. Noll, der Chlorver-

[1]) Papierfabrikant **35**, 60 (1937); vgl. diese Ztschrft. **115**, 292 (1938/39). — [2]) C. G. Schwalbe und R. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, 3. Aufl., S. 222 (1931).

brauchszahl (Sieberzahl) und der Einheitsmethode zur Ligninbestimmung. a) Die Johnsen-Noll-Zahl wird mit kleinen Abweichungen nach der Vorschrift des Merkblattes Nr. 2 der Faserstoffanalysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure[1]), durchgeführt.

b) Die Chlorverbrauchszahl [Sieberzahl[2])] wird in Anlehnung an die Methode von Sieber-Hunom bestimmt.

c) Die Ligninbestimmung wird weitgehend nach dem Merkblatt 3 der Faserstoffanalysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure ausgeführt. Die Verfasser bringen eine große Reihe von Zellstoffanalysen verschiedener Hölzer nach allen angeführten Methoden, studieren die Einflüsse von Temperatur, Zeit, Zerteilungsgrad, vergleichen die einzelnen Methoden und ihre Reproduzierbarkeit und fassen die daraus gezogenen Schlüsse in folgenden Sätzen zusammen:

I. a) Die direkte potentiometrische Titration des Lignins mit KaliumeisenIII-cyanid ist unmöglich wegen der Abhängigkeit des Ergebnisses von der Alkalikonzentration, der Temperatur, der Einwirkungsdauer und der Gegenwart von Nichtligninbestandteilen. b) Isoliert man das Lignin nach A. Noll, so ist die potentiometrische Titration besser durchzuführen, bietet aber dennoch keinerlei Vorteile.

II. Die Verfasser entwickeln eine neue Methode mit alkalischer KaliumeisenIII-cyanidlösung und zeigen, daß unter Verwendung von FeII als Indikator eine sehr gute visuelle Titration möglich ist. Die günstigsten Bedingungen an Zeit, Temperatur, Alkalikonzentration, EisenIII-cyanidkonzentration und Zerteilungsgrad werden festzustellen versucht, eine endgültige Form der Methode wird festgelegt und dabei die Abhängigkeit ihrer Ergebnisse vom Ligningehalt festgestellt.

III. Auf die Benzidinmethode nach W. Nippe wird die potentiometrische Titration angewendet. Durch Titrieren mit Natriumnitrit kann die Ausführung vereinfacht werden.

IV. Die neu entwickelte Methode wird mit der Methode von B. Johnsen-A. Noll, der Sieber- und der Aminzahl sowie der Einheitsmethode zur Ligninbestimmung verglichen und es wird festgestellt: a) Zwischen Johnsen-Noll-Zahl, Sieber- und EisenIII-cyanidzahl ergeben sich gute Beziehungen. Unregelmäßigkeiten werden bei der Aminzahl gefunden. b) Die zwischen den verschiedenen Methoden aufgestellten Beziehungen sind bei Fichtenholzzellstoff anders als bei Buchenholzzellstoff.

Über die Holzanalyse in den Holzstoff- und Holzzellstoffabriken berichtet C. G. Schwalbe[3]): Die Notwendigkeit einer umfassenderen Holzanalyse gründet sich auf die Notwendigkeit, sehr verschiedene Holzarten zu verarbeiten, da die frühere Einheitlichkeit der

[1]) Papierfabrikant **32**, 157 (1934). — [2]) C. G. Schwalbe und R. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, 3. Aufl. S. 306 (1931). — [3]) Papierfabrikant **36**, 223 (1938).

Sortimente nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Der Verfasser bringt daher eine Reihe von Bestimmungsmethoden zur Charakterisierung der einzelnen Holzarten in Vorschlag, aus denen je nach Bedürfnis die notwendigsten auszuwählen sind. Unter den physikalischen Methoden ist die Beurteilung des makroskopischen Aufbaus wesentlich. Die Zahl der Jahresringe gibt über das Lebensalter, ihre Breite und die Anteile von Früh- und Spätholz geben über die Wuchsverhältnisse Auskunft; im Zusammenhang damit sind Raumgewicht und Porenvolumen zu ermitteln, was an würfelförmigen Probestücken durch Mikrometermessung oder durch Quecksilberverdrängung in einem Xylometer oder aus Dörrvolumen und Dörrgewicht festzustellen ist. — Weiter sind kolloidchemische Bestimmungen, Hygroskopizität, Quellgrad und Durchtränkbarkeit wichtige Faktoren. Erstere wird zweckmäßigerweise in einer Feuchtkammer nach C. G. Schwalbe[1]) bei mehreren Werten relativer Luftfeuchtigkeit an Würfeln, Klötzchen oder Hackspänen ermittelt. Die Quellung (= Volumvergrößerung), die in tangentialer Richtung der Holzstempel am größten, in longitudinaler am kleinsten ist, wird an Meßbrettchen mit dem Mikrometer oder in Registrierapparaten ermittelt, wie sie C. G. Schwalbe und W. Ender[2]) beschrieben haben. Die Durchtränkbarkeit mit Wasser, Alkali oder Calciumhydrogensulfitlösung wird im Anschluß an die Bestimmung der Hygroskopizität und des Quellgrades entweder am Meßbrettchen oder an Streifen von 0.5—1 *mm* dicken Fournieren bestimmt. Um völlige Luftverdrängung zu erreichen, hat man im Vakuum bei 40—50° C zu arbeiten. Bei welcher Alkalikonzentration zu arbeiten ist, muß noch fraglich bleiben; bei der Durchtränkung mit Calciumhydrogensulfitlösung kann man Wärme und Vakuum wegen eintretender Entgasung nicht verwenden. Die Bestimmung des Wassergehalts (der Feuchtigkeit) geschieht in üblicher Weise. Bei Ermittlung des Aschengehalts wird auf die Fehler hingewiesen, die durch Aufnahme von Eisen gelegentlich der Zerkleinerung des Holzes in den eisernen Mühlen entstehen können. Die Bestimmung der Kalt- und Heißwasserlöslichkeit gilt in den USA. für unerläßlich für eine exakte Holzanalyse und sollte auch in Deutschland mehr Beachtung finden. Es handelt sich dabei besonders um die Menge der Substanz, die aus frischem Holz leichter herausgelöst wird als aus gealtertem Material. Die Bestimmung der Ätherlöslichkeit gibt ein Bild über das Verhältnis von Harz- und Fettgehalt und die dadurch bedingte Klebrigkeit des Fettanteiles im Ätherextrakt. C. G. Schwalbe[3]) gibt eine für die Betriebskontrolle ausreichende annähernde Bestimmungsmethode. Bei der Verdunstung solcher Extraktlösungen in flachen Uhrgläsern sondern sich Harz und Fett in der Weise, daß Harz die klar durchsichtige Randzone, Fett die trübe Mittelzone bildet. Natürlich ist zu berücksichtigen, daß im Zellstoffharz die Fettsäuren in verseiftem Zustand vorliegen, während sie im Holzharz ver-

[1]) Papierfabrikant **35**, 243 (1937). — [2]) Sperrholz **4**, 37 (1932); **5**, 121 (1933). — [3]) Schwalbe-Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-Industrie, 3. Aufl., S. 125, (1931); Wochenbl. f. Papierfabrikation **45**, 2286 (1914).

estert sein werden. Durch Verseifung mit Alkali, Ausfällen mit Säure und nachfolgendes Ausäthern lassen sich aber unschwer Extrakte gewinnen, die in der Art ihrer Bestandteile denjenigen des Zellstoffharzes entsprechen. Die Bestimmung der Acetylzahl ist gleichfalls für die Beurteilung verschiedenaltriger Holzsortimente wichtig, ebenso die Feststellung des Methoxylgehalts. Für die Ligninbestimmung bevorzugt der Verfasser die Schwefelsäuremethode; er empfiehlt zur Erlangung einheitlicher Ligninwerte Verwendung 72%iger oder 64%iger Schwefelsäure. Für die Bestimmung der Hemicellulosen kommt in erster Linie die der Pentosane in Betracht, da sie durch Furfurolabspaltung und dessen quantitative Bestimmung verhältnismäßig leicht ihrer Menge nach erschlossen werden können. Die Bestimmung der Hexosane, von denen das Mannan als der Menge nach wichtigster Bestandteil zu werten ist, bedarf als noch unbefriedigend bzw. umständlich des Ausbaus. Zur Bestimmung der Cellulose empfiehlt der Verfasser eine reinliche Trennung des eigentlichen „Lignins" von den anderen Holzbestandteilen durch eine von W. G. van Beckum und G. J. Ritter[1]) angegebene Modifikation der Methode von C. F. Cross und E. J. Bevan[2]): Sie verwenden an Stelle von Natriumsulfit eine Auflösung von Monoäthylamin in Alkohol und gewinnen so ligninfreie Holocellulose, jedoch mit dem Galactangehalt des Holzes; dabei ergibt bei ihnen die Summe von Holocellulose und dem nach der Schwefelsäuremethode bestimmten Lignin fast die Zahl 100. Diese Methode sollte nach dem Verfasser noch durch Feststellung der vorhandenen Menge von Cellulose ergänzt werden. K. Fresenius.

Papier. Über biologische Methoden in der Prüfung von Papier berichtet H. N. Lee[3]). Der Verfasser schlägt vor, die Struktur des Papiers mikroskopisch zu untersuchen, und zwar außer der Faseranalyse an sich auch die Lagerung der Faser, die Wirkung des Schlagens und Pressens, den Zustand der Stärke, des Harzes, des Leimens mit Harz und tierischem Leim. Er empfiehlt das Studium dieser Methode, von der er eine aussichtsreiche Entwicklung für die Erkenntnisse der Papierfaserchemie in Bezug auf Auswahl der Rohstoffe, Leitung der Fabrikationsverfahren und Verbesserung der Eigenschaften der Produkte voraussagt. Ausführliche Abbildungen und reichliche Literaturnachweise sind im Original einzusehen.

Eine Reflexionsmethode zum Studium der Verfärbungen von künstlich gealterten Papieren behandelt J. C. Tongren[4]). Er gibt eine geschichtliche Übersicht über Arbeiten auf diesem Gebiet und beschreibt dann die Versuchsmethoden. Einzelheiten hierüber sind im Original nachzulesen.

Den Schluß bilden Besprechungen der auf Grund obiger Methoden angestellten Versuche, ausführliche Tabellen, Schaulinien und Literaturnachweise im Text und am Schlusse der Arbeit, die im Original einzusehen sind. K. Fresenius.

[1]) Paper Trade Journ. **105**, Nr. 18, 127 (1937); vgl. diese Ztschrft **119**, 71 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **74**, 265 (1928). — [3]) Paper Trade Journ. **107**, Nr. 6, 33 (1938). — [4]) Paper Trade Journ. **107**, Nr. 8, 34 (1938).

Schädlingsbekämpfungsmittel. Die Bestimmung von PyrethrinI in Handelsinsektenvertilgungsmitteln, die Pyrethrum oder Pyrethrumextrakt enthalten, erörtert D. A. Holaday[1]) und schlägt folgendes Verfahren vor: Man mißt ein Muster, das 20—70 *mg* PyrethrinI enthält, in einen 300 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben ein, setzt 15 *ccm* alkoholische 0.5 n-Natronlauge zu und erhitzt am Rückflußkühler auf dem Dampfbad oder einer elektrisch geheizten Platte 1—1½ Stdn. lang (etwas mehr Natronlauge benötigt man für Muster, die große Mengen Geruchsstoffe oder ätherische Öle enthalten). Man führt dann die Flüssigkeit in ein 600 *ccm* fassendes Becherglas über und ergänzt die Wassermenge auf 200 *ccm*, gibt einige Glasperlen oder besser ein Siederöhrchen hinzu und kocht die Flüssigkeit auf 50 *ccm* ein, füllt die wäßrige Lösung in einen 250 *ccm*-Meßkolben über, gibt 1 *g* Filterbrei sowie 10 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung zu, füllt zur Marke auf und läßt absitzen. (Zuweilen bedarf man eines großen Zusatzes von Bariumchlorid, um eine klare Lösung zu erzielen.) Man filtriert nun 200 *ccm* ab, setzt 5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 4) hinzu, filtriert in einen Scheidetrichter und extrahiert mit zwei Anteilen von je 50 *ccm* Petroläther. Die Auszüge wäscht man mit einigen 10 *ccm*-Anteilen Wasser und filtriert durch einen Wattebausch in einen sauberen 250 *ccm*-Scheidetrichter. Die Watte wäscht man mit 5 *ccm* Petroläther und zieht den Petroläther mit 5 *ccm* 0.1 n-Natronlauge unter heftigem Schütteln aus. Die Wasserschicht zieht man in ein 100 *ccm* fassendes Becherglas ab, wäscht die Petrolätherschicht mit 5 *ccm* Wasser und setzt dieses Waschwasser dem Inhalt des Becherglases zu, gibt dann 10 *ccm* Reagens nach Denigès (U.S.P.XI) zu und läßt 1 Stde. stehen, gibt dann 20 *ccm* Aceton zu und fällt das reduzierte Quecksilber mit 3 *ccm* gesättigter Salzlösung, erwärmt auf etwa 60° C, filtriert durch ein kleines Filter (7—9 cm) und wäscht mit 10 *ccm* heißem Aceton, wobei man den ganzen Niederschlag auf das Filtrierpapier bringt. Man wäscht nun mit zwei Anteilen von je 10 *ccm* heißem Chloroform und bringt dann Filter und Inhalt in einen 250 *ccm* fassenden, mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben, gibt 30 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Wasser in den Kolben, kühlt ab, fügt 6 *ccm* Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und 1 *ccm* Jodmonochloridlösung (hergestellt durch Lösen von 10 *g* Kaliumjodid und 6.44 *g* Kaliumjodat in 75 *ccm* Wasser, Zusatz von 75 *ccm* Chlorwasserstoffsäure und 5 *ccm* Chloroform in einer Glasstöpselflasche und Einstellen auf eine schwache Jodfärbung des Chloroforms durch Zusetzen von verdünnter Kaliumjodid- oder Kaliumjodatlösung) zu und titriert mit 0.01 m-Jodatlösung (hergestellt durch Lösen von 2,14 *g* Kaliumjodat je Liter). Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Rotfärbung in der Chloroformschicht verschwindet. Der Endpunkt ist nicht haltbar, so daß man die Titration rasch unter heftigem Schütteln nach jeder Jodatzugabe zu beendigen hat. 1 *ccm* Jodat entspricht 4,4 *mg* PyrethrinI.

Über eine colorimetrische Methode zur Analyse von parfümierten Pyrethrumextrakten machen G. Canneri und G. Mannelli[2]) Angaben: Die Verfasser haben früher eine Methode angegeben, um

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 5 (1938). — [2]) Ann. chim. applicata **28**, 432 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 205 (1939).

die beiden Pyrethrine zu bestimmen. Die Bestimmung des PyrethrinsI nach F. Wilcoxon[1]) (mit Denigès-Reagens) wie sie dort angegeben ist, kann in parfümierten Pyrethrumextrakten nicht ohne weiteres angewendet werden, da die in Riechstoffen (Geraniol, Safrol, Apiol, Eugenol usw.) oft vorkommende Propenylgruppe ebenfalls Sublimat reduzieren kann. Der Verfasser hat darum die spezifische Farbreaktion, die mit dem Denigès-Reagens auftritt, zu einem Bestimmungsverfahren ausgearbeitet. Die anfangs rasch wechselnde Färbung wird nach einer gewissen Zeit konstant, wie die zeitliche Verfolgung des Absorptionsspektrums zeigt, wenn man ein Schutzkolloid zusetzt, das eine sonst eintretende Flockung verhindert. Die grünlichblaue Lösung eignet sich zur colorimetrischen Bestimmung des PyrethrinsI. Die Konzentration des PyrethrinsI in dieser Lösung muß zwischen 0,1 und 5 *mg* je Kubikzentimeter eingehalten werden; hierzu ist erforderlich, das PyrethrinII stets zuerst zu bestimmen. 7 *ccm* der so eingestellten Lösung versetzt man mit 1 *ccm* einer frisch hergestellten 5%igen Fischleimlösung und mit 10 *ccm* Denigès-Reagens, stellt 2 Min. lang in ein Wasserbad von 25° C ein und bewahrt 50 Min. lang im Dunkeln bei etwa 20° C auf; man kann dann die Lösung colorimetrieren. Als Vergleichslösung dient eine aus einem frischen, nicht parfümierten Pyrethrumextrakt hergestellte Lösung von bekanntem Gehalt (nach F. Wilcoxon bestimmt).

Über die Frage der Wertbestimmung von Derris und Cubé mit Hilfe des Gesamtextraktgehaltes teilen H. A. Jones und W. N. Sullivan[2]) folgendes mit: Es ist sowohl der Rotenon- als auch der Extraktgehalt bei der Bewertung zu berücksichtigen. Da über Methoden, Zeitdauer und Lösungsmittel Meinungsverschiedenheiten herrschen, werden von den Verfassern folgende Vorschriften ausgearbeitet. Bestimmung des Gesamtextraktgehaltes: Es wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedener Zeitdauer unter einfacher Extraktion im Soxhletapparat mit darauffolgender restloser und vielfacher Extraktion bei Zimmertemperatur mit Chloroform gearbeitet. Die letzteren Bestimmungen sind von H. A. Jones und J. J. T. Graham[3]) im Zusammenhang mit der Rotenonbestimmung beschrieben. Man benutzt 5 *g* Probe, außer in der sogenannten Aliquotmethode, bei der eine größere Probe verwendet wird, aber dann aliquote Teile des Extraktes, entsprechend 5 *g* Probe zur Untersuchung kommen. Die Menge des Gesamtextraktmaterials wird durch 24stündiges Trocknen des eingedampften Extraktes bei 105° C bestimmt. In allen Fällen, außer bei der Aliquotmethode, wurden die Rückstände auf Vollständigkeit der Extraktion von Rotenon geprüft, indem man sie nochmals mit Aceton auszog und den erhaltenen Extrakt nach der abgeänderten Farbprüfungsmethode nach H. E. Durham[4]), wie sie in der oben[3]) genannten Arbeit beschrieben ist, untersuchte. Die Ergebnisse dieser Farbprüfungsmethode haben sich als gut überein-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 2 (1938). — [2]) Journ. Econ. Entomol. **31**, 400 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 19 (1938); vgl. diese Ztschrft. **119**, 455 (1940). — [4]) Siehe H. A. Jones und C. M. Smith, vgl. diese Ztschrft. **96**, 301 (1934).

stimmend mit der Giftigkeitsprobe gegenüber Insekten gezeigt. — Die Verfasser haben die Ergebnisse ihrer Arbeiten in einer im Original einzusehenden Tafel zusammengestellt, aus der zu ersehen ist, daß bei der 7stündigen Soxhletextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther im allgemeinen ein geringerer Wert an extrahiertem Material gefunden wird als bei den meisten anderen Lösungsmitteln: Benzol gab auch in einigen Fällen niedrigere Ergebnisse. Die Werte für Chloroform, Dichloräthylen, Trichloräthylen und Äthylacetat waren von etwa gleicher Größe: Aceton extrahierte im allgemeinen mehr Material als diese und Methanol bedeutend mehr. Wurde ein Muster jeder Wurzel längere Zeit mit Äther oder Benzol extrahiert, so stimmte die Menge des herausgelösten Materials mit der durch Extraktion mit Chloroform oder anderen Lösungsmitteln erhaltenen überein. Aus den Untersuchungen der Rückstände ist unmittelbar ersichtlich, daß im allgemeinen die Extraktion des Rotenons durch Tetrachlorkohlenstoff und Äther nach 7 Stdn. noch sehr unvollständig war. Von den Lösungsmitteln, die etwa die gleiche Gesamtextraktmenge lieferten, war Chloroform das einzige, das bei allen Mustern völlige Extraktion ergab. Aceton und Methanol gaben auch praktisch völlige Extraktion der untersuchten Muster. Von den Lösungsmitteln, die befriedigende Extraktion des Rotenons gaben, lieferte Chloroform den niedrigsten Gesamtextraktgehalt. Vom Standpunkt sowohl der Menge der Extraktivstoffe als auch der Bequemlichkeit und Vollständigkeit der Rotenonextraktion scheint daher Chloroform das geeignetste Lösungsmittel zu sein. Obgleich die Ergebnisse mit Chloroform bei Zimmertemperatur mittels des Vielfachextraktionsverfahrens im Mittel höher waren und jene mittels des Aliquotverfahrens etwas niedriger, so stimmten sie doch im allgemeinen mit den Ergebnissen nach der Soxhletextraktion überein. — Giftigkeitsbestimmung: Um zu bestimmen, ob giftige Bestandteile, die sich bei der Farbprüfung nach H. E. Durham nicht zeigten, nach der Extraktion in den Rückständen zurückgeblieben wären, wurden die Rückstände geprüft.

Die Verfasser belegen durch Tabellen das Ergebnis, daß man mit der Soxhlet-Chloroform-Extraktionsmethode eine vollständigere Erfassung des Giftmaterials erreicht, daß aber eine ausreichende Bestimmung des Rotenongehaltes und des Gesamtextraktgehaltes mit größerer Bequemlichkeit durch die Zimmertemperatur-Aliquotmethode zu erzielen sei.

Zur Wertbestimmung von Saatdesinfektionsmitteln zur Bekämpfung von Helminthosporiumkrankheiten des Hafers bringt A. E. Muskett[1]) Vergleiche zwischen Laboratoriums-, Topf- und Freilandkulturen und entwickelt folgende Methoden: a) Die Laboratoriumsmethode. Hält man aufs Geratewohl aus einem Saatmuster ausgelesene, mit Helminthosporium avenae Eid. angesteckte Haferkörner in feuchtem Raum bei geeigneter Temperatur, dann werden die angesteckten Körner durch das Wachstum des Pilzes erkennbar und man hat dadurch günstige Gelegenheit, den Infektionsgrad eines gegebenen Saatmusters zu schätzen. Erschwert wird diese Schätzung freilich dadurch, daß auch noch andere

[1]) Ann. Botany (N. S.) **2**, 699 (1938).

Pilzarten, Alternaia, Cladosporium usw. mitwachsen. Die Erkennung der einzelnen Arten an sich ist nicht schwierig, aber immerhin erfordert sie Sorgfalt. Ferner kommt hinzu, daß gerade die Conidien von Helminthosporium avenae Eid. sich oft sehr viel langsamer entwickeln als die der anderen Arten, so daß diese Methode, obgleich sehr zuverlässig, doch zu einer Unterschätzung der Infektionsmenge neigt. Gelingt es nun, die Geschwindigkeit des Wachstums dieser Conidien zu steigern, so wird dies die Brauchbarkeit der Methode erhöhen. Der Verfasser hat natürlich infizierte Haferkörner künstlichem weißen Licht einer Hanovia-Quarz-Quecksilberlampe 20 Min. lang aus einer Entfernung von 30.5 *cm* ausgesetzt, nachdem sie 3 Tage lang bei 22° C in feuchtem Raum gestanden hatten. Die Ergebnisse solcher Bestrahlung waren nicht immer eindeutig, immerhin ist die durch die Bestrahlung veranlaßte übermäßige Sporenbildung des Pilzes, die zu größerer Leichtigkeit der Artfeststellung führt, eine gute Hilfe. *Verfahren.* Erster Tag: Man mischt sorgfältig das der Untersuchung zu unterwerfende Saatmuster und liest aufs Geratewohl 100 Körner aus, legt sie in gleichen Abständen in Petrischalen, deren Böden mit je zwei angefeuchteten Filtrierpapierscheiben bedeckt sind. Man setzt die Schalen in einen offenen Behälter, dessen Öffnung später mit wassergetränkten Tüchern geschlossen wird, um ein Austrocknen zu verhüten, und stellt den Behälter in einen auf 22° C konstant zu haltenden Thermostaten. Die benutzten Petrischalen haben einen Durchmesser von 9 *cm* und jede enthält 15 Samenkörner. Vierter Tag: Man nimmt die Schalen aus dem Thermostaten und bestrahlt die Saaten 20 Min. lang unter Benutzung der oben erwähnten Hanovia-Lampe mit Abstand von 30.5 *cm* von den Schalen, setzt die Schalen wieder in den Behälter und bringt diesen wieder in den Thermostaten. Die Deckel der Schalen hat man während der Bestrahlung abgenommen; die Dauer dieses Abnehmens ist zu kurz, um ein Austrocknen zu bewirken, wenn die Papiere sorgfältig getränkt waren. Neunter Tag: Man prüft die Saaten auf Anwesenheit von Conidien von Helminthosporium avenae Eid. Man entfernt zuerst die Schößlinge mittels eines scharfen Skalpells, um die Prüfung zu erleichtern. Der Verfasser schlägt als besonders geeignet ein Binokularmikroskop von 60facher Vergrößerung vor. Es ist nur eine Prüfung nötig; eine wiederholte Prüfung nach dem neunten Tag kann ein oder zwei infizierte Saatkörner mehr offenbaren, ein für diese Zwecke belangloses Ergebnis. Auch eine Prüfung vor dem neunten Tag ist unnötig, und da die reifen Conidien leicht von den Conidienträgern abfallen, ist es für den Versuch um so besser, je weniger die Schalen berührt werden. Die Bildung von Sporenträgern allein ist noch nicht als genügender Nachweis von Infektion zu betrachten, es muß wenigstens ein Conidium festzustellen sein. Man richtet die Aufmerksamkeit zuerst auf die Spelzen, dann auf das untere Ende des Korns und schließlich auf das Übrige der Kornoberfläche. In keinem Fall ist eine Verbreitung eines Pilzes von einem angesteckten Korn nach einem anderen, von der Krankheit noch freien Korn beobachtet worden, obgleich während der Zeit der Probenahme es nicht ungewöhnlich für den Pilz war, daß er von einem angesteckten

Korn bis auf eine Entfernung von wenigen Millimetern auf das Filtrierpapier herausgewachsen war. b) Die Topfzuchtmethode. Der Verfasser hat festgestellt, daß die Krankheit in einer leicht erkennbaren Form nach Belieben hervorgerufen werden kann, indem man die Sämlinge in feuchter Erde (50% Sättigung) in Metallbehältern bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zieht. *Vorschrift.* Bodenart: Man benutzt einen lufttrockenen Lehmboden von mittlerer Zusammensetzung. Die nötige Menge breitet man auf einem harten Untergrund aus, besprengt mittels eines Schlauches mit Wasser und mischt sorgfältig so lange, bis der richtige Feuchtigkeitsgrad erreicht ist, was man nach einiger Erfahrung mit der Hand fühlt. Man stellt dann eine Probe des so zubereiteten Bodens zur Feuchtigkeitsbestimmung in verschlossener Flasche zur Seite. Der Verfasser benutzte zur Anzucht Weißblechtöpfe von 22 *cm* Durchmesser und 11,5 *cm* Höhe; gewöhnliche Blumentöpfe sind ungeeignet, weil ihre Porosität es unmöglich macht, einen gleichmäßigen Feuchtigkeitsgehalt zu gewährleisten. In der genannten Formgröße können 100 Sämlinge zur gewünschten Wachstumsgröße aufgezogen werden. Zum Besäen wägt man in jeden Topf die gleiche Menge Erde ein, indem man nur das Gewicht nach dem Feuchtigkeitsgrad abändert. Jeden Topf füllt man bis 4 *cm* vom Rand, indem man mittels eines Stempels von Holz die Erde leicht zusammendrückt und das Gewicht vor dem Säen nochmals nachprüft. Man legt noch eine genügende Menge der Erde zur Seite, um die Saat nach dem Säen zudecken zu können. Die gleichmäßige Verteilung der 100 Sämlinge in jedem Topf sichert man dadurch, daß man durch Löcher sät, die man in gleichen Abständen in eine in das Topfinnere passende Holzscheibe einschneidet. Man legt die Holzscheibe auf die Erde und stellt mit einem durch die Löcher gesteckten hölzernen Dorn die Vertiefungen zur Aufnahme der Saatkörner ins Erdreich her. Zum Einbringen der Saatkörner benutzt man kleine Pinzetten, um ein Abreiben des Desinfektionsmittelstaubes von der Saat zu vermeiden, bedeckt dann die Saaten sorgfältig mit Erde vom gleichen Feuchtigkeitsgehalt und achtet darauf, daß die gleiche Menge Erde zur Bedeckung jedes Topfes verwendet wird. Man stellt dann die Töpfe alle an ihrer bleibenden Stelle, einem möglichst reichlicher Besonnung ausgesetzten, aber vor Regen möglichst geschützten Orte, auf. Die Einzelgruppen umfassen je 500 Sämlinge = 5 Töpfe zu je 100 Körnern. Einen Tag um den andern hat man den durch Wägung zu ermittelnden Feuchtigkeitsverlust durch Zugabe von Wasser wieder zu ergänzen. Die Temperaturkontrolle wird durch ein selbstregistrierendes Thermometer während der ganzen Versuchsdauer besorgt und aus den gewonnenen Angaben die mittlere Temperatur errechnet. Bezüglich der Versuchsdauer wird vorgeschlagen, einen ersten Versuch (feuchter Boden und tiefe Temperatur) etwa im Frühjahr auf die Dauer von 40—50 Tagen, und einen zweiten Versuch (trockner Boden und hohe Temperatur) im Spätfrühling für die Dauer von 30—40 Tagen auszuführen. c) Die Freilandmethode besteht im Aussäen von desinfiziertem Saatgut unter Freilandbedingungen und Prüfen der Sämlinge auf die Gegenwart von Krankheitskeimen, sobald die Symptome völlig augenfällig geworden sind.

Einzelheiten der Methode. Vorbereitung der Beete: Jedes Beet ist 1,3 *m* breit und hat eine Anzahl Furchen, die mit den zu prüfenden Saaten zu besäen sind. Die Furchen haben je 40 *cm* Abstand; die Länge der Beete hängt daher von der Anzahl der zu untersuchenden Muster ab. Da jede Prüfung fünfmal zu wiederholen ist, so werden daher fünf Beete benötigt. Zwischenwege sind vorzusehen. Zum Säen wird mit der Hacke je eine möglichst gleichmäßig tiefe Furche gezogen, in die dann aus einer kleinen Papierhülse jedesmal die für 1,2 *m* Länge der Furche bestimmte Saatgutmenge gleichmäßig eingesät wird; dann wird die Furche mittels des Rechens geschlossen und endlich das ganze Land sauber gerecht und gut gewalzt. Man hat dann noch Drahtnetze über das so angesäte Land zum Schutze gegen Schädigungen durch Vögel und andere Schädlinge zu spannen. Schätzung der Krankheit: Hat die erste Phase der Krankheit ihren Höchstgrad erreicht, so wird jede einzelne Pflanze herausgezogen, auf ihr Kranksein (nach den Vorsichtsmaßregeln, wie sie für die Topfmethode angegeben sind) geprüft und als gesund oder krank eingeteilt. Die Ausdehnung der Krankheit wird dann nach Prozenten berechnet.

Die Bestimmung kleiner Antimonmengen in Brechweinsteinspritzrückständen führen J. Davidson, G. N. Pulley und C. C. Cassil[1]) wie folgt aus: Man verascht die getrocknete Substanz im elektrischen Ofen bei 550° C, spült in einen der Gutzeitschen Anordnung nachgebildeten Apparat mit höchstens 5 *ccm* konz. Salzsäure nach und verdünnt auf 40 *ccm*. Die Bestimmung erfolgt mit eingehängten Probestreifen, die 2 Stdn. lang in 4%iger Quecksilberchloridlösung getränkt und getrocknet worden sind. Die Probe wird mit einigen Tropfen 10%iger Bleiacetatlösung und 2 *g* Zinkgranalien versetzt und mindestens 1½ Stde. auf 22° C erwärmt. Dann taucht man die Streifen in 5%iges Ammoniak, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet. Die Länge und Intensität der Schwarzfärbung ist ein Maß für den Antimongehalt.

Eine Methode zur Wertbestimmung von halbkonzentrierten Fliegenspritzmitteln teilt W. N. Sullivan[2]) mit. Die Versuche erfolgen nach der Drehscheibenmethode von F. L. Campbell. Es zeigte sich, daß in sogenannten Halbkonzentraten die Erhöhung der Wirksamkeit der Erhöhung des Pyrethringehaltes parallel läuft, daß jedoch bei einer Überkonzentration die Kurve nicht mehr weiter ansteigt. Pyrethrumpräparate, eingestellt auf gleichen Pyrethringehalt, haben praktisch gleiche Wirkung.

Über die Analyse von Handels-Phenothiazin, das als insektentötendes Mittel benutzt wird, berichtet L. E. Smith[3]). Bei der Herstellung des Mittels bildet sich ein dunkelgrüner Körper in wechselnden Mengen, der in Äther unlöslich ist und sich bei Prüfung gegen Insekten als verhältnismäßig ungiftig erwiesen hat. Seine Konstitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch scheint er eine polymere Modifikation des Phenothiazins zu sein. — Diese Unlöslichkeit in Äther benutzt der Verfasser zur

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **21**, 314 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 777 (1939). — [2]) Soap **13**, Nr. 9, 88 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4378 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 60 (1938).

Gehaltsbestimmung: Man wägt eine bestimmte Menge des Mittels in eine tarierte Soxhlethülse ab, extrahiert in üblicher Weise mit Äther, wägt die in der Hülse zurückbleibende grüne Substanz und berechnet sie auf Prozente der angewendeten Menge. Zuweilen findet sich auch noch aus der Darstellung des Thiazins herrührendes unverwandeltes Diphenylamin in der Handelsware. Man bestimmt dieses, indem man das zu untersuchende Material in wasserfreiem Diäthyläther löst und aus dieser Lösung durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff das Diphenylamin ausfällt, in einen tarierten Goochtiegel filtriert, mit wasserfreiem Äther auswäscht, trocknet und wägt. — Ein Versuch mit einer bekannten Menge Diphenylamin ergab, als Hydrochlorid gerechnet, 97,2% Ausbeute. Die Phenothiazin-Handelsware zeigte in 6 Mustern 1,09—1,43% Ätherunlösliches. K. Fresenius.

Desinfektionsmittel. Über neuere Entwicklungen bei Prüfungsmethoden für Keimvernichtungsmittel berichtet G. F. Reddish[1]). Er gibt eine durch zahlreiche Literaturnachweise gestützte Übersicht über Arbeiten auf diesem Gebiet. Daraus geht hervor, daß die F.D.A.-Normalnaßfiltrierpapiermethode als Prüfungsmethode für feste lösliche Tabletten anzuwenden ist, daß die Methode sich aber nicht zur Anwendung auf flüssige Antiseptika eignet. — Die Prüfung nach der F.D.A.-Probe für flüssige Antiseptika hat sich zur Ermittlung der keimtötenden Wirksamkeit als brauchbar erwiesen, wenn sie unter praktischen Bedingungen angewendet wird. — Phenol-Wirksamkeitsprüfung: Allgemein ist anerkannt, daß eine Lösung eines Desinfektionsmittels, das zwanzigmal den Phenolkoeffizienten hat, in ihrer Wirkung einer 5%igen Phenollösung gleicht, wie sie unter praktischen Bedingungen angewendet wird. J. C. Varley und G. F. Reddish[2]) haben eine Reihe von Desinfektionsmitteln mit verschiedenem Phenolkoeffizienten zusammengestellt und festgestellt, daß diese Verbindungen, wenn sie auf das 20fache ihres bezüglichen Phenolkoeffizienten eingestellt werden, ohne Rücksicht auf die dabei errechnete Konzentration von genügender keimtötender Wirksamkeit sind und sehr große, ja übertrieben große Zahlen von krankheitserregenden Bakterien innerhalb kurzer Zeit unter praktischen Bedingungen töten. Eine so eingestellte Lösung wirkt dann wie eine 5%ige Carbolsäure. Man hat also im „Phenolkoeffizienten" einen für phenolähnliche Desinfektionsmittel bequemen Maßstab, doch warnt der Verfasser davor, ihn für alle möglichen anderen Antiseptika, besonders für wasserunlösliche und solche, die mit Phenol gar keinen Zusammenhang haben, mißbräuchlich zu benutzen. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Pharmazeutische Präparate. In einer Arbeit über die arzneilich brauchbaren Inhaltsstoffe des indischen Hanfes veröffentlichen K. W. Merz und K. G. Bergner[3]) eine Modifikation der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 425 (1938) — [2]) Journ. Bact. **32**, 215 (1936). — [3]) Arch. der Pharm. **278**, 97 (1940).

Tanninbestimmung nach G. Bonifazi und E. Capt[1]). Im Vergleich mit dem Verfahren nach A. Gawalowski[2]) wurde nämlich an einem Muster „Tannin pro analysi" von Merck ein neuer Umrechnungsfaktor von 0,013154 errechnet, da es sich als begründet erwies, den Faktor 0,1 n-Thiosulfatlösung: Tannin im Verhältnis 100:79 umzurechnen.

In einer Arbeit über die Schwankungen der Inhaltsstoffe des Wurzelstockes von Curcuma xanthorrhiza Roxb. (Temoe lawak) in den verschiedenen Jahreszeiten berichten Th. Meijer und D. C. Koolhaas[3]) über eine Methode zur Bestimmung des Curcumingehaltes.

Der Curcumingehalt wurde mit dem Pulfrich-Stufenphotometer ermittelt, und zwar wurden dazu 5 *g* der gemahlenen Droge bis zur Erschöpfung im Soxhletapparat mit Essigäther extrahiert, was etwa 48 Stdn. beanspruchte. Das Extraktionsmittel wurde verdampft und der Rückstand in Alkohol zu 100 *ccm* gelöst; von der erhaltenen Lösung wurden drei Verdünnungen in Verhältnis 1:15, 1:20 und 1:25 hergestellt. Der Extinktionskoeffizient wurde dann im Stufenphotometer mit Filter S 47 bei 2,5 *cm* Schichtdicke gegen eine Curcuminlösung bekannten Gehaltes gemessen. Bei Benutzung des Filters S 47 folgt das Curcumin dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Beiträge zur Titration des Morphins gibt W. Poethke[4]). Nach der Vorschrift des DAB VI erhält man das Morphin in genügender Reinheit, um es gegen Methylrot titrieren zu können, während es nach dem älteren Kalkverfahren noch mit Calciumcarbonat und -meconat verunreinigt ist. Die von H. Beckurts und A. Schraut[5]) vorgeschlagene Reinigung des Morphins durch Lösen in Alkohol, die auch bei der neueren „Internationalen Methode"[6]) und nach den Vorschriften der Pharm. Helvetica V und Pharm. Danica VIII angewendet wird, bedeutet wohl einen Fortschritt, berücksichtigt aber nicht das Verhalten des Indikators in alkoholischer Lösung. Jetzt wird an Stelle des Äthylalkohols Methanol gebraucht, in dem das Morphin leichter löslich ist. Dazu soll das auf einem Glasfilter gesammelte Rohmorphin in 40 *ccm* Methanol gelöst und nach Zugabe des Methylrots zuerst mit 0,1 n-Salzsäure bis zur schwachen Orangefärbung titriert werden. Dann gibt man 120 *ccm* frisch abgekochtes und erkaltetes destilliertes Wasser hinzu und titriert weiter bis zur beginnenden Rotfärbung.

L. Dávid und I. Novák[7]) titrieren ebenfalls in methylalkoholischer Lösung, benutzen aber Lackmoid als Indikator.

Eine Zunahme der Ionisationskonstante des Methylrots in Methanol haben I. M. Kolthoff und L. S. Guss[8]) ermittelt und eine Zunahme der Säureempfindlichkeit festgestellt. A. Thiel, F. Wülfken und A. Dassler[9]) sowie A. Thiel und W. Springemann[10]) konnten durch

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 297 (1932). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **32**, 618 (1893). — [3]) Arch. der Pharm. **277**, 91 (1939). — [4]) Arch. der Pharm. **278**, 109 (1940). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 487 (1890). — [6]) Pharm. Ztg. **79**, 114 (1934). — [7]) Pharm. Ztg. **75**, 1433 (1930); **76**, 289 (1931). — [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. **60**, 2516 (1938). — [9]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **136**, 406 (1924); vgl. diese Ztschrft. **65**, 217 (1924/25). — [10]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **176**, 64 (1928); vgl. diese Ztschrft. **78**, 56(1929).

Extinktionskurven in äthylalkoholischer Lösung einen elektrochemischen und einen optischen Einfluß des Äthylalkohols auf Methylrot und andere Azoindikatoren bemerken, wobei der elektrochemische eine Verschiebung des Umschlagpunktes, der optische eine Veränderung der Farbe der Grenzformen bewirkt. In wäßrig-alkoholischer Lösung tritt zunächst ein Umschlag von Gelb nach Gelbrot auf, und bei mehr als 50% Alkohol ist der Umschlag so unscharf, daß Methylrot nicht mehr anwendbar ist. In solchen alkoholischen Lösungen ist aber nicht nur der Einfluß auf den Indikator, sondern auch der auf die Säure oder Base zu berücksichtigen, wie es von H. Baggesgaard-Rasmussen[1]) beschrieben worden ist. Es liegen noch keine Arbeiten darüber vor, ob bei der Titration des Morphins in Gegenwart von Alkohol bei genauen Bestimmungen eine Indikationskorrektur anzubringen ist, und es wurden daher Versuche zur Klärung dieser Frage für Methylrot und Bromphenolblau in methyl- und äthylalkoholischer Lösung verschiedener Konzentration angestellt, wie sie früher für Phenolphthalein und andere Indikatoren ausgeführt worden waren[2]). Dabei konnte festgestellt werden, daß bei der Titration mit Methylrot auf den p_H-Wert 5,0 die Indikatorkorrektur wohl sehr gering, aber die Verwendung einer Vergleichslösung, besonders für genaue Bestimmungen, nur zu empfehlen ist. Arbeitet man mit Äthylalkohol, so muß dieser auf 25% verdünnt werden, während man bei Methylalkohol noch bei einem Gehalt von 40% und einer Vergleichslösung den Endpunkt genau treffen kann. Bei Bromphenolblau ist die Korrektur in 50%igem Alkohol sehr gering, bei geringerem Alkoholgehalt oder in wäßriger Lösung muß aber eine Indikatorkorrektur angewendet werden.

Es wurden noch Versuche über den Einfluß der Verunreinigung mit Narkotin ausgeführt, die aber zeigten, wie wichtig die Reinigung des Morphins vor der Titration ist, da der Einfluß einer solchen Verunreinigung sich nicht ausschalten läßt.

Zur Bestimmung methylierter Tropaalkaloide gibt F. Reimers[3]) zwei Arbeitsverfahren an. In einer früheren Arbeit[4]) hat Reimers gezeigt, daß Lösungen von Methylatropinbromid in einem basischen Medium bei der Sterilisation sehr schnell hydrolysieren, und diese Eigenschaft läßt sich gut zu ihrer quantitativen Bestimmung benutzen. Als Salz einer quaternären Ammoniumbase läßt sich das Methylatropinbromid nach einem der gewöhnlichen Ausschüttelungsverfahren nicht quantitativ bestimmen. Reimers hat daher folgende zwei Arbeitsweisen mit gutem Erfolg durchgeführt: Zu einer Lösung von 0,1—0,2 *g* Methylatropinbromid in 5 *ccm* Wasser setzt man in einem Scheidetrichter 2 *ccm* 2 n-Natronlauge hinzu und läßt 15 Min. stehen, in welcher Zeit die Hydrolyse vollständig ist. Dann gibt man 1 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit 2 n-Salzsäure bis zum Farbumschlag. Nach Zugabe von weiteren 10 Tropfen 2 n-Salzsäure schüttelt

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 269 (1936). — [2]) W. Poethke, diese Ztschrft. **86**, 399 (1931). — [3]) Arch. der Pharm. **278**, 136 (1940). — [4]) Arch. der Pharm. **276**, 78 (1938).

man die Lösung 3mal mit je 20 *ccm* einer Chloroform-Isopropylalkohol-Mischung (3 Vol. + 1 Vol.) aus. Die Auszüge filtriert man durch Watte, wäscht letztere mit wenigen Kubikzentimetern des Auszugsmittels nach und dampft die Auszüge auf dem Wasserbad ein. Den Rückstand löst man auf dem Wasserbad in 5—10 *ccm* Wasser, kühlt ab, setzt 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge. 1 *ccm* der 0,1 n-Lauge entspricht 0,03841 *g* Methylatropinbromid. Da die Bestimmung einerseits auf der Titration der bei der Hydrolyse freiwerdenden Tropasäure beruht und andererseits durch Ausschütteln in saurer Lösung mit einer Chloroform-Isopropylalkohol-Mischung sich 4—6% Methylatropinbromid ausschütteln lassen, so kann die Methode nicht zur Bestimmung des Spaltungsgrades benutzt werden, und es müssen bei Lösungen, die vor der Hydrolyse in saurer Lösung ausgeschüttelt wurden, etwa 5% hinzugerechnet werden. Man kann auch die Lösung des Methylatropinbromids direkt mit einem Überschuß von carbonatfreier 0,1 n-Lauge versetzen und nach 30—60 Min. langem Stehen in verschlossenem Gefäß den Laugenüberschuß mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitrieren. Auch hier entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 0,03841 *g* Methylatropinbromid.

Nach diesen beiden Methoden läßt sich auch die Bestimmung von Novatropin (Methylhomatropinbromid) durchführen, doch schüttelt man hier freiwerdende Mandelsäure besser mit Äther aus. Man schüttelt hier 6mal mit je 25—30 *ccm* Äther aus. Sowohl bei dem Ausschüttelungsverfahren als auch bei der Titrationsmethode entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 0,03701 *g* Methylhomatropinbromid.

G. Siewert[1]) macht darauf aufmerksam, daß bei der Reaktion mit Kobaltnitrat auf Barbitale nach J. L. Zwikker[2]) bei Verwendung von reinem Piperidin als Base leicht eine Verwechslung mit Acetylsalicylsäure oder Salicylsäure vorkommen kann. Mischt man in alkoholischer Lösung 2 Mole Acetylsalicylsäure mit 1 Mol Kobaltnitrat und 2—10 Molen Piperidin, so erhält man eine rötlich-violette Färbung, die mit der der Barbitale leicht verwechselt werden kann. Erst beim Stehen tritt eine Verfärbung auf, und zuletzt scheidet sich ein schmutzigblau gefärbter Niederschlag ab, was bei richtiger Ausführung der Reaktion bei Barbitalen nicht der Fall ist. Die Reaktion mit Acetylsalicylsäure und mit Salicylsäure ist daher auf einen zu großen Überschuß des Alkalisierungsmittels zurückzuführen. Beträgt jedoch das Verhältnis der beiden genannten Säuren zu Kobaltnitrat 2:1 Mol, so bildet sich ein zart rosafarbener Niederschlag. Bei Ausführung der Reaktion mit Piperidin auf Barbitale darf das Piperidin nur in verdünnter alkoholischer Lösung verwendet werden.

Eine neue biologische Methode zur Wertbestimmung von Insekticiden veröffentlichen R. Jaretzky und H. Janecke[3]), wobei

[1]) Arch. der Pharm. **278**, 91 (1940). — [2]) Pharm. Weekbl. **68**, 975 (1931); vgl. diese Ztschrft. **120**, 297 (1940). — [3]) Arch. der Pharm. **278**, 82 (1940).

sie sich besonders mit der Wertbestimmung von Acetum Sabadillae befassen. Sie verwenden dabei Ameisen als Versuchstiere, geben aber leider in dieser Arbeit nicht die Ausführung der Methode an. Die von den Verfassern selbst hergestellten Sabadillessige wurden nicht nur biologisch auf ihren Wirkungswert, sondern auch chemisch auf ihren Alkaloidgehalt geprüft, da die Literaturangaben über die Alkaloidgehalte der Sabadillessige auseinandergehen. Die chemische Prüfung wurde nach dem Saxholmverfahren mit der Abänderung von W. Peyer[1]) ausführt, indem zuerst 60 *g* des Essigs bzw. der Tinktur auf dem Wasserbade zur Extraktdicke eingeengt wurden. Nun spülte man den Rückstand mit etwa 10 *ccm* Wasser in ein Arzneiglas von 150 *ccm* Inhalt, gab 60 *ccm* Äther und 5 *g* Ammoniak zu, schüttelte 10 Min., setzte dann 2 *g* Traganth zu, schüttelte nochmals 10 Min. und filtrierte durch einen Wattebausch 50 *g* Äther (= 50 *g* Essig oder Tinktur) ab; der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand in 10 *ccm* warmem Alkohol gelöst und die Lösung gegen Methylrot mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Dabei erwiesen sich zwei Essige mit gleichem Alkaloidgehalt in ihrer biologischen Wirkung als ganz verschieden, da der eine, aus frischer Droge hergestellt, dreimal stärker wirkte als der andere, der aus einer längere Zeit gelagerten Droge hergestellt war. Der chemische Befund gibt also keinen Aufschluß über die Wirksamkeit des Präparates. W. Dehio.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Toxikologie. Zum toxikologischen Nachweis der verschiedenen Schlafmittel gibt Robert Fischer[2]) einen vollständigen Untersuchungsgang an, der sich aus folgenden Abschnitten zusammensetzt: 1. Extraktion des Materials nach entsprechender Vorbehandlung und Trennung der Schlafmittel in zwei Gruppen. 2. Reinigung des erhaltenen Extraktes. 3. Mikrosublimation des durch Verdunstung des Extraktionsmittels erhaltenen Materials und 4. Identifizierung des Mikrosublimates mit Hilfe physikalischer, krystalloptischer und chemischer Methoden.

Als Extraktionsmittel kommt vor allem Äther in Frage, der frei von Peroxyden und Vinylverbindungen sein soll. Dazu kann man den käuflichen Äther entweder mit Eisen(II)-sulfat schütteln, mit Natronlauge stehenlassen und dann destillieren oder den mit Calciumchlorid getrockneten Äther mit aktivem Aluminiumoxyd schütteln. Das Untersuchungsmaterial schüttelt man entweder im Scheidetrichter aus, oder noch besser, man verwendet den Perforator 129 C 2 der Firma Schott-Jena. Bei der Extraktion gehen die Substanzen der Gruppe A (alle Barbitursäurederivate und die beiden Hydantoine) aus saurem Medium in den Äther über während die der Gruppe B (alle übrigen Schlafmittel) aus alkalischem Medium extrahiert werden. Fischer schlägt vor, das

[1]) Analytische Praxis im apotheken- und nahrungsmittelchemischen Laboratorium (1934). — [2]) Arch. der Pharm. **277**, 305 (1939).

Untersuchungsmaterial erst stark natronalkalisch zu machen und zu extrahieren und dann erst anzusäuern und die Substanzen der Gruppe A zu extrahieren. Eine Sonderstellung nimmt das Schlafmittel „Eldoral" (Piperidino-äthyl-barbitursäure) ein, das sowohl in Säuren als auch in Laugen löslich ist und sich nur in Gegenwart schwacher Säuren gut ausschütteln läßt. Seine Extraktion gelingt aber quantitativ, wenn man einen Phosphatpuffer vom p_H-Wert 5 verwendet und längere Zeit perforiert.

Von den zur Untersuchung in Betracht kommenden Materialien kann Liquor cerebrospinalis sowohl alkalisiert als auch angesäuert werden. Blut hämolysiert man erst mit gleichen Teilen destilliertem Wasser und versetzt es dann nach Robert Fischer[1]) mit der 6fachen Menge eines Phosphatpuffers vom p_H-Wert 3.5, dessen Acidität genügt. Harn klärt man mit Bleiacetat, entbleit, wenn nötig, das Filtrat mit Natriumphosphat und kann nun das klare Filtrat nach Bedarf alkalisieren oder ansäuern. Fettfreier Magensaft kann direkt extrahiert werden, andernfalls behandelt man ihn ebenso wie Mageninhalt oder ganze Organteile nach dem Gang von Stas-Otto.

Zur Reinigung der erhaltenen Extrakte trocknet man sie mit Calciumchlorid und setzt dann etwa 0.01 *g* Kohle und 0.03 *g* Calciumcarbonat hinzu, da diese Mengen Adsorptionsmittel aus trockenem Äther keine Schlafmittel adsorbieren. Werden Mengen unter 100 γ vermutet, so sollen nicht mehr als 0.03 *g* Kohle angewendet werden. Einige Minuten nach Zusatz der obigen Adsorptionsmittel filtriert man durch ein Glasrohr von 7—10 *mm* innerer Weite und 30 *cm* Länge, das an einem Ende zur Spitze ausgezogen ist. In das verjüngte Ende des Rohres bringt man eine rauhe Glas- oder Tonkugel, bedeckt diese mit einem kleinen Bausch Asbestfilterwolle, den man leicht andrückt und dessen Höhe 2—3 *cm* betragen soll. Darüber schichtet man eine Messerspitze Natriumsulfat und gießt den Ätherextrakt mit den Adsorptionsmitteln in das Rohr.

Ätherextrakte, die Schlafmittel enthalten, die von Kaliumpermanganat nicht angegriffen werden, reinigt man in der Weise, daß man den Extrakt einengt und den Rückstand 3—5 Min. in einem Becherglas mit einer etwas verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Permanganatlösung kocht. Dabei ist darauf zu achten, daß die Lösung beim Kochen noch rot bleibt; dann klärt man durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd und schüttelt mit Äther aus, nachdem man die farblose Flüssigkeit gekühlt hat. Diese Reinigung kann auch vor der Adsorption mit Kohle durchgeführt werden.

Zur Mikrosublimation verdunstet man den Ätherextrakt in kleinen Glasschälchen und sublimiert zuerst bei 4—6 *mm* Abstand; erweisen sich die Sublimate dabei als unrein, so sublimiert man sie bei einem Abstand von 0.2–0.5 *mm* um. Die Sublimationstemperatur (Temperaturintervall, bei dem die Sublimate auftreten) wird ermittelt.

Zur eigentlichen Identifizierung registriert man dann die äußere Form der Krystalle bei Betrachtung unter dem Mikroskop. Darauf führt

[1]) Mikrochemie **26**, 255 (1939).

man die Bestimmung der Auslöschung und der Schwingungsrichtung der Krystalle unter dem Polarisationsmikroskop aus, wozu man sich des Gipsplättchens mit dem sensiblen Rot bedient. Nadeln und längliche Krystalle richtet man parallel zum Gipsplättchen. Eine blaue Interferenzfarbe, die nach dem Drehen um 90° in Gelb oder Gelblich umschlägt, bedeutet „α längs" (Additionsstellung). Erscheinen die Krystalle in Parallelstellung mit dem Gipsplättchen gelb und werden sie nach Drehung um 90° blau, dann spricht man von „γ längs" (Substraktionsstellung). Bei dickeren Krystallen muß man den Quarzkeil mit mehreren Ordnungen von Interferenzfarben verwenden, wobei man auf die Kompensation, d. h. auf das Dunkelwerden der Krystalle oder von Teilen derselben beim Überlagern mit der beobachteten Interferenzfarbe achtet.

Zur weiteren Identifizierung dient noch der Mikroschmelzpunkt; wenn aus den erhaltenen Werten die Bestimmung der Substanz noch nicht möglich ist, so kann man noch den Brechungsindex und die chemischen Reaktionen heranziehen.

Den Brechungsindex bestimmt man unter dem Mikroskop mit Hilfe von Glaspulvern von bestimmtem Index. Zu diesem Zweck hat man eine Reihe von 24 Glaspulvern, die sich um etwa 0.01 voneinander unterscheiden[1]). Mit Hilfe der Beckeschen Linie läßt sich feststellen, ob der Brechungsindex des Glases niedriger oder höher ist als der der Schmelze.

Von den allgemeinen chemischen Reaktionen sei hier nur erwähnt, daß die Barbitursäuren mit Denigès-Reagens eine weiße Fällung und mit Kobaltnitrat in wasserfreiem Methanol und in Gegenwart einer Base eine blaue Farbe geben.

Auf die vielen speziellen Reaktionen der einzelnen Schlafmittel kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei daher, ebenso wie hinsichtlich der tabellarischen Zusammenstellung der physikalischen und krystalloptischen Eigenschaften, auf die Originalarbeit verwiesen.

W. Dehio.

---

[1]) L. Kofler, Mikrochemie **22**, 241 (1937) und Angew. Chem. **51**, 703 (1938).

TECHNISCHE HOCHSCHULE MÜNCHEN

Namen- und Sachverzeichnis

zum 123. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

bderhalden, E. Nachweis von Abwehrproteinasen im Harn 66, 67. — Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. 5. Aufl. 379 [L].

bel, E. Gleichgewicht zwischen QuecksilberI- und QuecksilberII-Ionen 389.

ccardo, A. Bestimmung von Phosphor in Kohlen für den metallurgischen Gebrauch 439.

idinjan, N. Ch. und Werschkowski, W. Ja. Schnellbestimmung von Blei in Glätte 128.

jisaka, M. siehe Fujita, A.

lexa, Maria siehe Murgulescu, I. G.

lexa, Vasile siehe Murgulescu, I. G.

llen, E. T. und Zies, E. G. Bestimmung von Bor 213.

lmquist, H. J. und Klose, A. A. Farbreaktion von Vitamin K 57.

ltman, N. und Nessterenko, G. Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes 40.

lyea, H. N. und Bäckström, H. L. J. Hemmende Wirkung von Alkoholen auf die Oxydation von Natriumsulfit 96.

n Amburgh, F. siehe Neubert, A. M.

nderson, A. P., Wright, K. A. und Griffin, R. L. Bewegungsviscosimeter für flüssige Asphaltprodukte 319.

ndreasen, A. H. M. Untersuchung über die Korngröße 312.

nsbacher, S. siehe Fernholz, E.

nselmino, K. J. und Hoffmann, Friedrich. Bestimmung der antidiuretischen Komponente des Hypophysenhinterlappens 74, 75.

Anson, M. L. Bestimmung des Kathepsins 63. — Bestimmung von Papain 64.

Anson, M. L. und Mirsky, A. E. Bestimmung von Trypsin mit Hämoglobin 64.

Arnold, E. siehe Polycard, A. A.

Aschheim, S. und Zondek, B. Biologische Schwangerschaftsdiagnose 74.

Ashworth, A. A. Bestimmung des Asphaltgehaltes in natürlich imprägniertem Kalkstein 227.

Atkin, W. R., Goldman, L. und Thompson, F. C. Bestimmung des p_H-Wertes in Kalklösungen 48.

Atkins, Fr. Untersuchung von Lavendelölen 47.

Auer, C. M. siehe Meltzer, S. J.

Bäckström, H. L. J. Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen 96. — Siehe auch Alyea, H. N.

Bahr, Th. und Wiedeking, K. Untersuchung über die Analyse von Phenolgemischen 225.

Bailey, R. siehe Smith, E. L.

Baker, J. C. siehe van Slyke, L. L.

Baldeschwieler, E. L. siehe Fry, E. M.

Baldeschwieler, E. L., Morgan, M. D. und Troeller, W. J. Mikrobestimmung der Lösefähigkeit von Kohlenwasserstoffen mittels des Kauri-Butanol-Tests 154.

Balz, G. Spektralanalytischer Nachweis von Fluor 351.

Barker, W. F. Analyse von Mischungen aus starken und schwachen Säuren sowie Puffer- und Neutralsalzen 377.

Barker, W. F. und Rohwer, E. H. Analyse von Mischungen starker und schwacher Säuren sowie von Puffer- und Neutralsalzen 48.

Barker, W. F., Rohwer, E. H. und Shuttleworth, S. G. Analyse von Mischungen starker und schwacher Säuren sowie von Puffer- und Neutralsalzen 48.

Barton, C. J. siehe Yoe, J. H.

Barton, C. J. und Yoe, J. H. Photoelektrisches Spektrophotometer 131.

Bauer, R. und Eisen, J. Photometrische Schnellbestimmungen von Eisen und Kupfer in Aluminium und Aluminiumlegierungen 215.

Bayor, E. H. und Kampf, L. Herstellung und Untersuchung brüchiger Lack- und Farbenfilme 150.

Beamish, F. E. siehe Russell, J. J.

Bechterewa, M. N. siehe Ierussalimski, N. D.

Becker. Bestimmung der Abwehrfermente 66.

Becker, Ernst siehe Schwalbe, C. G.

Beet, A. E. Bestimmung des Verbrennlichen in carbonathaltigem Grubenstaub 440.

Beet, A. E. und Belcher, R. Mikro-Kjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung in Kohle 320.

Belcher, R. siehe Beet, A. E.

Below, D. K. Pyknometrische Bestimmung des festen Teiles von Rohanthracen in Anthracenöl 227.

Benrath, A. und Ruland, K. Oxydationswirkung von Cerisulfat 170, 172.

Bergner, K. G. siehe Merz, K. W.

Berkenblit, S. E. Analyse von schwarzen Emaillen 317.

Beuttel, E. Colorimetrische Bestimmung von Colchicin 157.

Beyersdorfer, P. Bezeichnung für das Grammäquivalent 335.

Bhagvat, Kamala. Enzymatische Adrenalinbestimmung 76.

Bielenberg, R. G. siehe Lindsay, F. K.

Binkley, S. B. siehe McKee, R. W.

Blacet, F. E. und MacDonald, G. D. Mikroanalyse von Gasen 36.

Blacet, F. E., Sellers, A. L. und Blaedel, W. J. Mikrobestimmung von Acetylen und Benzoldampf 36.

Blaedel, W. J. siehe Blacet, F. E.

Blaisdell, A. C. siehe Schicktanz, S. T.

Blaschko, H., Richter, D. und Schlossmann, H. Nachweis von Adrenalinoxydase in tierischen Organen 76.

Bloch, H. S. siehe Thomas, C. L.

Bobko, E. W. Über für die Pflanze unentbehrliche Elemente 22.

Bobko, E. W., Ssyworotkin, G. S. und Filippow, A. I. Über für die Pflanze unentbehrliche Elemente 22.

Bodansky, O. Beeinflussung der Phosphatase durch verschiedene Zusätze und Differenzierung ihres Ursprungs 65.

Bodin, M. A. Schnellbestimmung des brennbaren Schwefels in Brennstoffen 434.

Bogatzki, G. Photometrische Bestimmung des Vanadins in Stählen 420.

Bogdantschenko, A. G. Schnellbestimmung von Kohlenstoff in Brennstoffen 439.

Bollen, R. E. Messung des flüchtigen Bitumens 226.

Bollinger, A. Maßanalytische Bestimmung von Acridinverbindungen mit Methylenblau 365.

Bornemann, F. siehe Ruff, O.

Boutwell, P. W. und Toepfer, E. W. Bestimmung von Sulfat 238.

Bowden, F. P. und Moore, T. Bestimmung von Vitamin E 55.

Bowman, D. E. siehe Visscher, J. P.

Boye, E. Bestimmung des Schwefels in brennbaren Flüssigkeiten 153.

Brandrup, W. Galenische Pharmazie. 2. Aufl. 157 [L].

Bredereck, H. und Müller, Eugen. Organische Chemie in Einzeldarstellungen. II. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe 363 [L].

Breuer, P. K. siehe Gluud, W.

Bright, H. A. siehe Hague, J. L.

Brintzinger, H. und Hesse, B. Jodbestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler bzw. Wurzschmitt-Zimmermann 13.

Briscoe, H. V. A. siehe Matthews, Janet W.

Briscoe, H. V. A., Matthews, Janet W., Holt, P. F. und Sanderson, Phyllis M. Probenahme von Industriestäuben mit dem „Labyrinth" 310.
Britton, H. T. S. und German, W. L. Fällung von Molybdaten 6.
Brønsted, J. N. Säure-Base-Definition 189.
Brønsted, J. N. und Pedersen, K. Bestimmung von Jodid mit EisenIII-chlorid 162.
Buchner, G. Bewertung der bei der Wachsuntersuchung erhaltenen analytischen Daten 224.
Buckingham, St. A. Stoffdichtebestimmung 315.
Budnikow, P. P. und Shukowskaja, S. S. Schnellbestimmung von Kieselsäure in Hochofenschlacken mittels Ammoniumchlorids 313.
Bürki, A. F. und Ostwalt, U. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in photographischen Entwicklern 228.
Bürki, A. F. und Pfrunder, V. R. Untersuchung der Empfindlichkeit photographischer Schichten 229.
Bukatsch, F. Bestimmung von Ascorbinsäure 51.
Buogo, G. Bestimmung von Ascorbinsäure 51.
Burmester, B. R. Bestimmung von Eisenoxyd 238.
Butenko, G. A. und Geller, B. A. Photocolorimetrische Bestimmung geringer Mengen Eisen mit Chinaldinsäure 420.
Button, D. W. siehe White, A. H.

Canneri, G. und Mannelli, G. Colorimetrische Analyse von parfümierten Pyrethrumextrakten 452.
Carlton, R. siehe Christensen, B. E.
Mc Carthy, Ellen S. siehe Dennis, L. M.
Cassan, H. und Jourdain, A. Untersuchung der Plastizität von Tonen 234.
Cassil, C. C. siehe Davidson, J.
Castiglioni, A. Nachweis von Oxalsäure neben Citronensäure 403. — Über Piperazinbestimmung IV. Bromoacidimetrische Bestimmung 405.
Castland, G. F., Meyer, R. K., Miller, L. C. und Ritz, M. H. Colorimetrische Bestimmung von Oestron 73.
Celichowski, K. siehe Mitscherlich, E. A.
Chattaway, F. D. und Lewis, W. H. Über den Niederschlag von Piperazin mit Brom 406.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Band 2. Die Untersuchung der metallischen Stoffe 366 [L].
Christensen, B. E. und Carlton, R. Apparatur zur Verbrennung organischer Substanz 33.
Christensen, B. E., Wong, R. und Facer, J. F. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in organischem Material 33.
Clar, E. Aromatische Kohlenwasserstoffe (Polycyclische Systeme) 363 [L].
Clark, R. O. und Stillson, G. H. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 133.
Clarke, S. G. Bestimmung von EisenIII-oxyd 231.
Claus, G. siehe Malkomesius, Ph. E.
Claus, G., Hegemann, Fr. und Rost, Fr. Spektrographische Bestimmung von Gold in Seifenproben 24.
Clevenger, J. F. Bestimmung von ätherischen Ölen 46.
Coakill, E. A. Analyse von Handelsblei 123.
Cocking, T. T. und Middleton, G. Destillationsapparat zur Bestimmung von ätherischen Ölen in Rohstoffen 155.
Cohen, S. L. und Marrian, G. F. Colorimetrische Bestimmung von Urinoestrin 73.
Cole, W. H. Reaktion von Halogenkohlenwasserstoffen mit Pyridin 29.
Coleman, W. C. und Mc Crosky, C. R. Bestimmung von Selen 307.
Colin-Russ, A. Bestimmung des Auswaschbaren im Leder 47. — Schnellbestimmung von Leder 47.
Cooper, B. S. Anwendung spektrographischer Methoden in der Glasanalyse 234.
Mac Corquodale, D. W. siehe Mc Kee, R. W.
Cronin, F. P. siehe Turley, H. G.

Mc Crosky, C. R. siehe Coleman, W. C.
Cummings, R. W. siehe Reed, J. F.
Mc Cutcheon, J. W. Über die Wijssche Jodmethode 138. — Konstanten des Elaidinäthylesters 139.

Dalby, G. siehe Hoffman, C.
Dam, H., Geiger, A., Glavind, J., Karrer, P., Karrer, W., Rothschild, E. und Salomon, H. Farbreaktion von Vitamin K 57.
Darnell jun., M. C. und Walker, B. S. Colorimetrische Bestimmung von Natrium in biologischen Flüssigkeiten 77.
David, K. Bestimmung von Oestriol 73.
Dávid, L. und Novák, I. Titration des Morphins 459.
Davidson, D. Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen 29.
Davidson, J., Pulley, G. N. und Cassil, C. C. Bestimmung kleiner Antimonmengen in Brechweinsteinspritzrückständen 457.
Davies, C. W. und Innes, R. F. Bestimmung der Puffersalze und der Acidität in den wäßrigen Lösungen lohgarer Leder 378.
Dean, L. A. siehe Fukunaga, E. T.
Dennis, L. M. und Mc Carthy, Ellen S. Mikrobestimmung von Benzoldampf 36.
Deribas und Kornmann. Über die Katalase im Blut und ihre Bestimmung 61.
Devine, J. Chemische Bestimmung von Adrenalin 76.
Dewey, B. T. und Witt, N. F. Erkennung von Alkoholen mittels der optischen Eigenschaften ihrer Carbanilsäureester 135.
Dickens, P. und Thanheiser, G. Potentiometrische Titration von Mangan, Chrom und Vanadin 353.
Diemair, W. Die Haltbarmachung von Lebensmitteln 38 [L].
Dietrich, K. und Schmitt, K. Photometrische Bestimmung des Molybdäns mittels der Ammoniumrhodanidreaktion 421.
Dobatkin, W. I. siehe Karassik, P. I.
Doisy, E. A. siehe Mc Kee, R. W.
Dolff, C. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.
Mac Donald, G. D. siehe Blacet, F. E.
Dostál, V. Bestimmung von Chlor in organischen Substanzen 364.
Downie, C. C. Probieren auf Metalle der Platingruppe 426.
Drăgulescu, C. siehe Murgulescu, I. G.
Drawe, P. Bezeichnung für das Grammäquivalent 335.
Drews, B. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 41.
Dreyspring, C. siehe Krügel, C.
Drummond, J. C., Singer, Eleanor und Macwalter, R. J. Bestimmung von Vitamin E 55.
Dudawski, I. Je. Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch hydrostatische Wägung in Pyknometern 232.
van Duuren, A. J. siehe Rowaan, P. A.
Dymow, A. M., Kubyschkina, T. D. und Poliektowa, N. S. Polarographische Bestimmung des Eisens 358.

Ebihara, T. siehe Fujita, A.
Eggebrecht, H. Die Untersuchung von Saatgut 142 [L].
Eichler, O. Bestimmung von Holzschliff in Zellstoffwatte 160.
Eisen, J. siehe Bauer, R.
Mc Elhinney, T. R., Whittemore, E. R. und Lynch, D. F. J. Konduktometrische analytische Kontrolle bei der direkten Kaustizierung von Natronschwarzlauge 315.
Emmerie, A. und Engel, Chr. Colorimetrische Bestimmung von Tocopherol und Trennung von Vitamin A und Carotinoiden 56.
Emmerie, A. und Wolff, L. K. Analyse von Carotin und von Vitamin A 50.
Ender, W. siehe Schwalbe, C. G.
Engel, Chr. siehe Emmerie, A.
Engfeldt, N. O. Nachweis von Aceton in Milch 106.
Enning, W. Qualitativer Nachweis von Blei in Kraftstoffen 22.
Erber, W. Über die Jodidbestimmung mit Hilfe von Eisen III-chlorid und ihre Anwendung zur Trennung von

Chlor-Ion und zur Silberbestimmung 161.
Evans, B. S. Trennung und Bestimmung von Selen in Bleilegierungen 305.
Evelyn, K. A. Mikrocolorimeter 79.
Evelyn, K. A., Malloy, Helga T. und Rosen, Ch. Bestimmung von Ascorbinsäure 51.

Fabinyi, R. Farbreaktion auf Aceton 97.
Facer, J. F. siehe Christensen, B. E.
Fainberg, S. Ju. Schnellbestimmung von Antimon in raffiniertem Blei 126. — Schnellbestimmung von Wismut, Kupfer und Eisen in raffiniertem Blei 126.
Fairhall, L. T. Bestimmung von Blei in organischen Stoffen 280.
Faserstoffanalysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker u. -ingenieure. Analyse von Zellstoffen 449.
Fashena, G. J. siehe Trevorrow, V.
Fedorowitsch, G. A. Bestimmung von Blei in der Verzinnung von Blech 126.
Feldt, A. M. siehe Smorodinzew, I. A.
Fernholz, E., Ansbacher, S. und Moore, Mildred L. Farbreaktion von Vitamin K 57.
Ferrand, M. siehe Polycard, A. A.
Fiedler, H. siehe Schwabe, K.
Filippow, A. I. siehe Bobko, E. W.
Fincke, H. Nachweis von Extraktionskakaoabfallfett 224.
Fischer, Hermann siehe Mitscherlich, E. A.
Fischer, Robert. Toxikologischer Nachweis der verschiedenen Schlafmittel 462. — Mikrobestimmung von Veronal in Blut und Liquor 463.
Fischer, W. und Stachel, F. Über das Ausäthern des Eisens nach Rothe 215.
Fischer, Walter. Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln 143 [L]. — Siehe auch Houben, J. Die Methoden der organischen Chemie 363 [L].
Fischler, F. siehe Souci, S. W. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie 23 [L].
Fisher, R. S. siehe Peabody, W. A.
Fiske, C. H. und Subbarow, Y. Bestimmung von Phosphat 238.
Floderer, I. siehe Schulek, E.
Fogelsson, Je. I. und Kalmykowa, N. W. Bestimmung von kleinen Mengen Chrom 423.
Fonrobert, E. und Greth, A. Nachweis von Pinabietinsäure in Tallöl 148.
v. d. Forst, P. siehe Grossmann, H.
Fortune, W. B. und Mellon, M. G. Spektrophotometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin 415.
Foschini, A. und Talenti, M. Ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Milch und anderen Flüssigkeiten 408.
Foster, G. L. Extraktion von Thyroxinjod 75. — Siehe auch Leland, Jessica P.
Fraser, H. F., Topping, N. H. und Sebrell, W. H. Bestimmung von Nicotinsäureamid 58.
Fredga, A. Über das nordamerikanische Selenproblem 314.
Freeman, R. B. Bestimmung des Gasgehaltes in Ölen 145.
Fretwurst, Fr. und Hertz, A. Bestimmung von Blei in organischen Stoffen 281.
Friesen, G. Holzreaktion 440.
Fritsch, A. Bestimmung des p_H-Wertes in Kalklösungen 48.
Froboese, V. Bestimmung von Blei in organischen Stoffen 281.
Frommer, V. Farbreaktion auf Aceton 97.
Fry, E. M. und Baldeschwieler, E. L. Zeitmeßvorrichtung für Viscositätsbestimmungen 114.
Fuchs, P. Stöchiometrische Bemerkungen 333. — Indirekte Analyse 336.
Fuchshuber, H. Die Kieselsäuresynthese und ihre Anwendung in der analytischen Chemie 9.
Fujita, A. und Ebihara, T. Gebundene Ascorbinsäure in pflanzlichen Geweben 52.
Fujita, A., Ebihara, T. und Numata, I. Bestimmung von Ascorbinsäure 51, 52.
Fujita, A., Hata, T., Numata, I. und Ajisaka, M. Bestimmung von Cytochrom C 70.

Fukunaga, E. T. und Dean, L. A. Saugfiltrierapparat 115.
Funk, H. Über die quantitative Bestimmung des Zinks und des Cadmiums durch Fällung mit anthranilsaurem Natrium 241.
Furter, M. und Meyer, R. E. Bestimmung von Tocopherol 56.

Gansser, A. Kontrolle der Farbe von Gerbstoffen mit animalisiertem Gewebe (Tessan) 377.
Gaptschenko, M. W. und Scheinziss, O. G. Tüpfelreaktion zur Bestimmung von Titan 359.
Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers. 28. Aufl. 364 [L].
Geiger, A. siehe Dam, H.
Geiger, O. siehe Schild, E.
Gelgren, J. Ch. und Menschikowa, T. M. Kontrolle der Acidität bei der elektrolytischen Herstellung von Persulfat 314.
Geller, B. A. siehe Butenko, G. A.
Gemant, A. Schnellmessung der Oxydation von Isolierölen durch Luft 146.
Gerlach, Walter und Riedl, Else. Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil. Tabellen zur qualitativen Analyse. 2. Aufl. 351 [L].
German, W. L. siehe Britton, H. T. S.
Geuer, G. Colorimetrische Bestimmung von Molybdän und Vanadin in legierten Stählen 421.
Giesecke, F., Rathje, W. und Krummel, W. Bestimmung kleiner Kalimengen im Boden 322.
Gilliland, W. L. Über organometallische Fragen 136.
v. Girsewald, C. siehe Treadwell, F. P.
Glaser, E. und Tramer, E. Kondensationsprodukte des Vanillins und des Salicylaldehyds mit Aceton 97.
Glavind, J. siehe Dam, H.
Gluud, W. und Breuer, P. K. Nachweis von Kresolen 226.
Goehring, Margot. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen 399.
Goertz, S. Bestimmung von Oestron 73.
Goldfarb, R. Bestimmung der Stärke im Korn 40.
Goldman, L. siehe Atkin, W. R.
Gottschall, R. Colorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Borsäure 19. — Siehe auch Scharrer, K.
Graf, H. siehe Schenck, G.
Grant, J. Konduktometrische Bestimmung von Natriumsalzen 315.
Greene, L. W. Mikro-Identifizierung ätherischer Öle 45.
Greth, A. siehe Fonrobert, E.
Griffin, R. L. siehe Anderson, A. P.
Grossmann, H. und v. d. Forst, P. Untersuchung von Kupfer-Cyan-Komplexen 386.
Guss, L. S. siehe Kolthoff, I. M.
Gutman, A. B. siehe Palmer, W. W.

Haas, Erwin siehe Horecker, B. L.
Hackländer, E. und Zeidler, W. Stickstoffbestimmung in Preßhefe 41.
Hähnel, S. Bestimmung von Acetaldehyd nach der Bisulfitmethode 103.
Hagemann, B. siehe Schwarz, G.
Hague, J. L. und Bright, H. A. Bestimmung des Bors in Stahl und Gußeisen 212.
Hallett, L. T. und Kuipers, J. W. Oxydation von Schwefel in organischen Verbindungen 35. — Mikrobestimmung des im Anschluß an die Verbrennung organischer Verbindungen in Sauerstoff erhaltenen Sulfates 137.
Hallinan, F. J. Nachweis von restlichem Chlor 136.
Hammett, L. P. und Sottery, C. T. Bestimmung von Aluminiumoxyd 239.
Hana, F. L. Chemische Bestimmung von Ölverwendungsgrenzen 145.
Hart, R. Bestimmung der unverseifbaren nicht flüchtigen Substanz in sulfonierten Ölen 144.
Hartmann, Heinz. Untersuchung des Harneiweißes bei Nephritis 66.
Haselhoff, E. Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen als Werkstätten der agrikulturchemischen Forschung 367 [L].
Hata, T. siehe Fujita, A.

Hawke, F. Bestimmung der Acetylzahl von Triglyceriden 224.
Heber, K. Lühringbürette 371.
Hegemann, Fr. siehe Claus, G.
Heinrich, H. siehe Thiel, A.
van Hengel, E. siehe Thiel, A.
Herfeld, H. siehe Stather, F.
Herfeld, H. und Schubert, R. Bestimmung des Chromoxydgehaltes von Chromleder 372.
Herrmann, R. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik. 7 Bände 140 [L].
Hertz, A. siehe Fretwurst, Fr.
Hesse, B. siehe Brintzinger, H.
Hetzel, T. B. siehe Schweitzer, P. H.
Heukeshoven, W. siehe Jander, G.
Highberger, J. H. und Retzsch, C. E. Bestimmung von Formaldehyd in mit Formaldehyd gegerbtem Leder 48.
Hill, C. M. siehe Waterman, R. E.
Hill, W. L. siehe Rader, L. F.
Hiller, O. K. Charakterisierung der Cellulosefaser 446.
Hitzler, F. siehe Houben, J. Die Methoden der organischen Chemie 363 [L].
Hoekstra, J. siehe Thomas, C. L.
Hoffman, C., Schweitzer, T. R. und Dalby, G. Gehalt von Brot und Brotbestandteilen an Eisen 140.
Hoffmann, Friedrich siehe Anselmino, K. J.
Holaday, D. A. Bestimmung von Pyrethrin I in Handelsinsektenvertilgungsmitteln 452.
Holliman, W. C. siehe Horne, J. W.
Holmes, F. E. Apparat zur Konstanthaltung des Niveaus 114.
Holt, P. F. siehe Briscoe, H. V. A.; Matthews, Janet W.
Holtz, P. Nachweis der gebundenen Ascorbinsäure 52.
Honig, P. Bestimmung von Methylalkohol in Parfümerieprodukten 45.
Horecker, B. L., Ma, T. S. und Haas, Erwin. Spektrophotometrische Bestimmung geringer Mengen von organisch gebundenem Phosphor 366.
Horlück, A. D. Feinheitsanalyse von Bronzepulvern 311.
Horne, J. W. und Holliman, W. C. Analytische Abtrennung von Paraffinen im Erdöl 432.
Houben, J. Die Methoden der organischen Chemie. IV. Band, 3. Aufl. 363 [L].
Hovorka, V. Trennung von Blei und Arsen 128. — Trennung des Bleis von Antimon 129.
Howe, D. E. und Mellon, M. G. Colorimetrische Bestimmung des Eisens mittels Salicylaldoxims 129.
Hubbard, D. M. Photometrische Bestimmung von Blei mit Dithizon 128.
Hudig, J. und Lehr, J. J. Colorimetrische Bestimmung von Borsäure 19.
Hüttig, G. und Kellermann, R. Die Untersuchung von Milch. Bakteriologische Untersuchungsmethoden von Milch, Milcherzeugnissen und Molkereihilfsstoffen 143 [L].
Huffmann, E. W. D. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 30.
Hugonet, J. siehe Seaman, W.
Hurka, W. Eine acidimetrische Chloridbestimmung 165. — Acidimetrische Bestimmung des Gesamtalkalis im Harn 166.
Hynes, W. A., Malko, M. G. und Yanowski, L. K. Fällung der Eisen II-cyanide mit Hexamminkobalt III-chlorid 272, 338, 346.

Ierussalimski, N. D. und Bechterewa, M. N. Analyse von Gärgasen 39.
Igolen, Frau und Igolen, G. Schnellbestimmung von Petroleum in Guinea-Pomeranzenöl 147.
Igolen, G. siehe Igolen, Frau.
Innes, R. F. siehe Davies, C. W.

Jagnjatinski, M. I. siehe Kossolapow, S. Je.
Jahr, K. F. siehe Jander, G.
Jander, G., Jahr, K. F. und Heukeshoven, W. Aufbau und Abbau von hochmolekularen Molybdänverbindungen in Lösung 6, 7, 8.
Janecke, H. siehe Jaretzky, R.
Jaretzky, R. und Janecke, H. Biologische Wertbestimmung von Insekticiden 461.
Jegorow, A. Bestimmung reduzierender Zucker in Maischen mit Hilfe von Photoelementen 40.

Jegorow, M. Nachweis von Blei in Geschirrverzinnungen 128.
Jensen, H. Bestimmung von Insulin 71.
Jentzsch, H. Zündwertprüfer für die Untersuchung von Kraftstoffen 435.
Jerschow, W. Chemische und polarimetrische Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes 40.
St. John, J. L. siehe Neubert, A. M.
Jones, H. A. und Sullivan, W. N. Wertbestimmung von Derris und Cubé 453.
Jordan-Lloyd, Dorothy. Selen als Katalysator beim Kjeldahlaufschluß von Leder 377.
Jostes, F. und Siebert, K. Bestimmung des Zündpunktes staubförmiger Brennstoffe 435.
Jourdain, A. siehe Cassan, H.

Kalmykowa, N. W. siehe Fogelsson, Je. I.
Kaminski, N. Schnellbestimmung der Säurezahl der Fette 224.
Kampf, L. siehe Bayor, E. H.
Kanning, E. W. und Lewis, E. H. Genauigkeit der konduktometrischen Titration von Eisen, Aluminium und Magnesium mittels 0,1 n-Natronlauge 353.
Karassik, P. I. und Dobatkin, W. I. Analyse der Kühlemulsole 312.
Karrer, P. siehe Dam, H.
Karrer, W. siehe Dam, H.
Kaschritzkaja, A. M. siehe Smirnow, W. M.
Kassperskaja, R. I. siehe Rubailo, S. S.
Kaufmann, H. P. Bestimmung von Dienverbindungen 228.
Mac Kay, J. W. Methode zur Erlangung brauchbarer physikalischer Kennzeichen von Latexmischungen 44.
Mc Kee, R. W., Binkley, S. B., Mac Corquodale, D. W., Thayer, S. A. und Doisy, E. A. Bestimmung von Vitamin K_1 58.
Kellermann, R. siehe Hüttig, G.
Kerby, G. P. Bestimmung von Nicotinsäure 58.
Kestraneck, W., Molitor, H. und Pick, E. P. Bestimmung der antidiuretischen Komponente des Hypophysenhinterlappens 75.
King, C. V. siehe La Mer, V. K.
Kirk, P. L. siehe Manov, G. G.
Kisselewa, W. Je. Bestimmung der Feuchtigkeit von Ruß 314.
Kisser, J. und Lohwag, K. Holzreaktion 440.
Kisser, J. und Sekyra, L. W. Diagnostischer Wert des mikroskopischen Aschenbildes von Hölzern 443.
Kissin, D. A. Chemische Ermittlung der aktiven Bestandteile von totgebranntem Magnesit 233.
Klason, P. Darstellung von Monoammoniumtrimolybdat 8.
Klement, R. Chemische Übungen für Mediziner. 2. Aufl. 352 [L].
Klinger, P. Mikromethoden in der Eisen- und Stahlanalyse 309. — Siehe auch v. Stackelberg, M.
Klose, A. A. siehe Almquist, H. J.
Klut, H. Bestimmung von Kohlendioxyd in Wasser 412.
Koch, W. Mikroschnellverfahren zur Bestimmung von Phosphor, Chrom und Aluminium im Stahl 217. — Siehe auch v. Stackelberg, M.
Kofler, L. Zur Aufnahme der Schmelzpunkt - Mikrobestimmung ins Arzneibuch 159. — Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen 464.
Kolthoff, I. M. Farbreaktion auf Aceton 97. — Bestimmung von Magnesiumoxyd 238.
Kolthoff, I. M. und Guss, L. S. Titration des Morphins 459.
Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Quecksilberelektrode 156.
Kolthoff, I. M. und Tomiček, O. Bestimmung von Thiosulfat 170.
Kolthoff, I. M. und Verzyl, E. J. A. H. Potentiometrische Titration von Cyanid-Ion mit QuecksilberI- und QuecksilberII-salzen 390.
Koolhaas, D. C. siehe Meijer, Th.
Kornmann siehe Deribas.
Kortüm, G. Elektrolytlösungen 350 [L].
Kossolapow, S. Je. und Jagnjatinski, M. I. Bestimmung von Asphaltenen in Urteeren 226.
Krath, E. siehe v. Stackelberg, M.
Krause, William. Bestimmung des Mercaptangehaltes in Benzinen 150.

Krügel, C., Dreyspring, C. und Lotthammer, R. Beitrag zum Borproblem 15. — Auswaschversuche mit Boraten 16.
Krummel, W. siehe Giesecke, F.
Kubyschkina, T. D. siehe Dymow, A. M.
Kühnel Hagen, S. Über die Bestimmung von Borsäure neben Essigsäure 187.
Küntzel, A. Maßanalytische Chrombestimmung ohne Jod 375.
Kugel, A. W. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in Formerden 312.
Kuipers, J. W. siehe Hallett, L. T.
Kurtenacker, H. siehe Lang, R.

LaMer, V. K., King, C. V. und Mason, C. F. Über das Luteoeisen^{III}-cyanid 272, 374.
Lane, A. C. Bestimmung des Alters von Mineralien und Gesteinen 315.
Lang, R. und Kurtenacker, H. Ein neues Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Dithionat 81. — Oxydimetrische Methoden zur Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Polythionat 169.
Lange, B. Colorimetrische Analyse 351 [L].
Lataste, C. siehe Querido, A.
Lease, E. J. und Mitchell, J. H. Einwirkung gewisser Kohlenhydrate auf die Carotinbestimmung 31.
Lederer, E. L. Reaktion auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Peroxyde 227.
Leduc, L. Bestimmung von Citronellal 47.
Lee, H. N. Biologische Methoden in der Prüfung von Papier 451.
Leendertse, J. J. siehe Waterman, H. I.
Lehmann, F. siehe Rupp, E.
Lehr, J. J. siehe Hudig, J.
Leick, J. Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. 2. Aufl. 144 [L].
Leipert, Th. Mikroanalytische Jodbestimmung 14.
Leland, C. H. siehe White, A. H.
Leland, Jessica P. siehe Palmer, W. W.
Leland, Jessica P. und Foster, G. L. Extraktion von Thyroxinjod 75.
Leroy, A. siehe Portevin, A.
Letonoff, T. V. und Reinhold, J. G. Colorimetrische Bestimmung von Bleichromat mit Diphenylcarbazid 379.
Leubner, H. Fermentbestimmung im Duodenalsaft 61.
Leutritz, J. siehe Waterman, R. E.
Levi, T. G. Untersuchung der Schnittfestigkeit von Reifenlaufflächen 43.
Levine, J. S. siehe Yuster, S. T.
Lewis, E. H. siehe Kanning, E. W.
Lewis, W. H. siehe Chattaway, F. D.
Libessart, P. Photographische Pyrometrie im kurzwelligen Licht 230.
Lindsay, F. K. und Bielenberg, R. G. Analyse von Kesselstein und Kesselschlamm 235.
Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
Ljalikow, Ju. S. Polarographische Bestimmung von Eisen in Erzen und Schlacken 358.
Ljukimsson, M. I. Bestimmung des Destillates bis 180° im Rohbenzol 440.
Lohwag, K. Holzreaktionen 442. — Siehe auch Kisser, J.
Lotthammer, R. siehe Krügel, C.
Ludeman, C. G. Kritische Lösungstemperaturen und Anilinpunkte einiger Butankohlenwasserstoffe 133.
Lwoff, A. siehe Querido, A.
Lynch, D. F. J. siehe Mc Elhinney, T. R.

Ma, T. S. siehe Horecker, B. L.
Macwalter, R. J. siehe Drummond, J. C.
Mahler, E. Tabelle von Indikatoren zur Messung des p_H-Wertes von Cremes und der Haut 47.
Malko, M. G. siehe Hynes, W. A.
Malkomesius, Ph. E. und Claus, G. Die Untersuchung von Futtermitteln 141 [L].
Malloy, Helga T. siehe Evelyn, K. A.
Mannelli, G. siehe Canneri, G.
Manov, G. G. und Kirk, P. L. Mikromaßanalytische Sulfatbestimmung mittels Chromats 308.
Marder, M. Die Dichte als Maßstab verbrennungstechnischer Eigenschaften von Braunkohlen- und Steinkohlenteerölen 434.
Markley, A. L. siehe Rice, F. E.
Marrian, G. F. siehe Cohen, S. L.

Marshall, C. E. Bestimmung des Kohlendioxyds in der Milch 408.
Masi, O. Spektralanalytische Bestimmung von Mangan und Silicium in Stählen 422.
Mason, C. F. siehe La Mer, V. K.
Mason, R. W. siehe Seaman, W.
Mathews, A. P. siehe Vilter, S. P.
Matthews, Janet W. siehe Briscoe, H. V. A.
Matthews, Janet W., Holt, P. F., Sanderson, Phyllis M. und Briscoe, H. V. A. Salicylsäurefilter 310.
Mayr, C. und Szentpály-Peyfuss, I. Oxydimetrische Bestimmung von Dithionat 81.
Megaloikonomos, J. G. Nachweis von Aceton in kleinen Mengen Alkohol bei Gegenwart von Aldehyden 39. — Einwirkung der schwefligen Säure auf die Empfindlichkeit der Farbreaktion auf Aceton 153.
Meijer, Th. und Koolhaas, D. C. Schwankungen der Inhaltsstoffe des Wurzelstockes von Curcuma xanthorrhiza Roxb. 459.
Meinel, K. Nachweis konjugierter Kohlenwasserstoffdoppelbindungen 149.
Mellon, M. G. siehe Fortune, W. B; Howe, D. E.; Swank, H. W.
Meltzer, S. J. und Auer, C. M. Bestimmung von Epinephrin 77.
Menken, J. G. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.
Menschikowa, T. M. siehe Gelgren, J. Ch.
Menyharth, P. siehe Schulek, E.
Merck, E. Ausgewählte oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod 359 [L].
Merz, K. W. und Bergner, K. G. Arzneilich brauchbare Inhaltsstoffe des indischen Hanfes 458.
Meyer, R. E. siehe Furter, M.
Meyer, R. K. siehe Castland, G. F.
Middleton, G. siehe Cocking, T. T.
Miller, L. C. siehe Castland, G. F.
Mirsky, A. E. siehe Anson, M. L.
Mitchell, J. H. siehe Lease, E. J.
Mitscherlich, E. A., Celichowski, K. und Fischer, Hermann. Bestimmung kleiner Mengen Kalium 323.
Mitscherlich, E. A. und Fischer, Hermann. Zur Kalianalyse 323.
Mitui, S. siehe Shioiri, M.
Molitor, H. siehe Kestraneck, W.
Moore, Mildred L. siehe Fernholz, E.
Moore, T. siehe Bowden, F. P.
Morehead, F. F. Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Luft mit Hilfe von Kupfer und Diäthylamin in 2-Methoxyäthanol 41.
Morgan, M. D. siehe Baldeschwieler, E. L.
Morgan, O. M. siehe Seyferth, H.
Morgan, W. L. Verkleisterung und Erkennung von Stärken 34.
Mühlemann, H. Bestimmung des m-Kresols in Cresol. crudum als Trinitroderivat 160.
Müller, Eugen siehe Bredereck, H.
Münster, W. Verbrennungsrohr 14.
Muller, J. A. Oxydimetrische Bestimmung von Ditlionat 81.
Murgulescu, I. G. und Alexa, Maria. Die Verwendung der Hexamminkobalt^{III}-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse II. Die konduktometrische Titration der Eisen^{II}- und Eisen^{III}-cyanide 338.
Murgulescu, I. G. und Alexa, Vasile. Die Verwendung der Hexamminkobalt^{III}-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse. III. Die konduktometrische Titration der Vanadate 341.
Murgulescu, I. G. und Drăgulescu, C. Über die Verwendung der Hexamminkobalt^{III}-salze (Luteokobaltsalze) in der quantitativen Analyse I. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Eisen^{III}-cyanide 272. — IV. Die potentiometrische Titration der Eisen^{II}-cyanide 346.
Murty, N. N. und Sen, H. K. Näherungsanalyse von Kohlenwasserstoff-Lackverdünnungsmitteln 151.
Muskett, H. A. Wertbestimmung von Saatdesinfektionsmitteln zur Bekämpfung von Helminthosporiumkrankheiten des Hafers 454.

Naftel, J. A. Colorimetrische Mikrobestimmung von Bor 378.
Naves, Y. R. Analyse ätherischer Öle 44.
Naves, Y. R., Sabetay, S. und Palfray, L. Analyse der natürlichen Parfüme 44.

Nelson, W. L. Bedeutung der Prüfmethoden für Erdölprodukte 433.
Nessterenko, G. siehe Altman, N.
Neubert, A. M., van Amburgh, F. und St. John, J. L. Bestimmung der Rohfaser unter Verwendung von Kaliumsulfat als Filtrierhilfe 156.
Niesen, H. Chemische und maltechnische Eigenschaften der Tallölfettsäuren 147.
Niezoldi, O. Potentiometrische Titration des Chroms in Stahl und Roheisen 353.
Noll, A. Nachweis der Ligninsulfosäure in Seifen und Waschmitteln 368.
Norton, A. R. siehe Seaman, W.
Novák, I. siehe Dávid, L.
Nowicki, B. siehe Terlikowski, F.
Numata, I. siehe Fujita, A.

Öhman, V. Potentiometrische Kontrolle des Nitrierungsprozesses 314.
Oelke, W. C. Nachweis des EisenII-cyanid-Ions 113.
Ohara, K. Holzuntersuchung 443.
Okrent, Alice siehe Wachholder, K.
Ostadal, B. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.
Ostwald, Wolfgang. Struktur kolloider Systeme. XIII. Verhandlungsbericht der Kolloidgesellschaft 353 [L].
Ostwald, Wolfgang und Siehr, A. Zerschäumungsanalyse 69.
Ostwalt, U. siehe Bürki, A. F.
Ott, M. siehe Schmitt, L.

Palfray, L. siehe Naves, Y. R.
Palmer, W. W., Leland, Jessica P. und Gutman, A. B. Mikrobestimmung des Thyroxinjods in der Thyreoidea von Neugeborenen 75.
Parri, W. und Scotti, G. Bestimmung von Kieselsäure 238.
Parsy, G. Bestimmung des pH-Wertes von sulfonierten Ölen 144.
Partanski, A. M. und Mc Pherson, R. R. Nachweis von stockfleckenwiderstehenden Eigenschaften von Ölfarben 316.
Pastore, S. Spektralanalyse von Stahl 422.
Peabody, W. A. und Fisher, R. S. Sulfattitration unter Verwendung von Tetraoxychinon 362.
Pearl, I. A. Mikroskopischer Nachweis von Portlandzement in Staubmustern 318.
Pedersen, K. siehe Brønsted, J. N.
Pelagatti, U. Analyse technischer Produkte, die durch die Bearbeitung des Bauxits entstehen 234.
Pennsylvania State College. Prüfung von Kraftstoffen 437.
Pfankuch, E. siehe Houben, J. Die Methoden der organischen Chemie 363 [L].
Pfrunder, V. R. siehe Bürki, A. F.
Mc Pherson, R. R. siehe Partanski, A. M.
Pick, E. P. siehe Kestraneck, W.
Pincus, G., Wheeler, G., Young, G. und Zahl, P. A. Colorimetrische Bestimmung von Urinoestrin 73.
Pinnow, J. Oxydation von Sulfit durch EisenIII-salz 171.
Pistor, H. J. Bestimmung der Wirkung dehydrierender Fermente 69.
Pljaschkewitsch, W. W. Bestimmung der Viscosität von Cellulose 447.
Pljaschkewitsch, W. W. und Smurowa, S. P. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit von Cellulose 447.
Poethke, W. Beiträge zur Titration des Morphins 459.
Pokrowski, G. I. und Woronzow, I. M. Elektrische Methode zur Messung der Porosität von mit Wasser vollständig getränktem Sand 311.
Poliektowa, N. S. siehe Dymow, A. M.
Pollard, W. B. Bestimmung des Platins in Kupellationsperlen 116. — Mikrotitration des Platins in Gegenwart anderer Platinmetalle 118.
Polycard, A. A., Ferrand, M. und Arnold, E. Bestimmung von Ascorbinsäure mit Methylenblau 51.
Pomeroy, R. siehe Yost, Don M.
Porjé, I. G. Bestimmung von Nicotinsäure im Urin 60.
Portevin, A. und Leroy, A. Mikrobestimmung von Mangan, Phosphor und Chrom im Stahl 221.
Priese, O. Nachweis konjugierter Kohlenwasserstoffdoppelbindungen 149.
Priest, H. F. Zangen für Verbrennungsschiffchen 113.
Pucher, G. W. und Vickery, H. B. Bestimmung von Glutamin in Pflanzengewebe 79.
Pulley, G. N. siehe Davidson, J.

Quandel, K. Photometrische Bestimmung des Kupfers in Stählen 210.
Querido, A., Lwoff, A. und Lataste, C. Bestimmung von Nicotinsäureamid 58.

Rader, L. F. und Hill, W. L. Bestimmung von Bor 213.
Rathje, W. siehe Giesecke, F.
Rea, R. F. Pyrometrische Kegel 233.
Reddish, G. F. Prüfungsmethoden für Keimvernichtungsmittel 458. — Siehe auch Varley, J. C.
Reed, J. F. und Cummings, R. W. Zinkbestimmung in Pflanzenmaterialien 155.
Reimers, F. Bestimmung methylierter Tropaalkaloide 460.
Reinhold, J. G. siehe Letonoff, T. V.
Retzsch, C. E. siehe Highberger, J. H.
Rice, F. E. und Markley, A. L. Bestimmung des Kohlendioxyds in der Milch 408.
Richards, C. A. Untersuchung von Holzschutzmitteln 446.
Richardson, E. G. Meßinstrument für Tone und mineralische Staube 232.
Richter, D. siehe Blaschko, H.
Riedl, Else siehe Gerlach, Walter.
Ripan, Raluca. Maßanalytische Bestimmung von Blei-Ion als unlösliche Bleiverbindung unter Benutzung von Diphenylcarbazon als Indikator 244.
Ritsert, K. Bestimmung von Vitamin D 53. — Bestimmung von Nicotinsäure im Harn 58.
Ritz, M. H. siehe Castland, G. F.
Robinson, J. G. Charakterisierung von organischen Vulkanisationsbeschleunigern 42.
Robinson, R. J. siehe West, L. E.
Rogoff, J. M. Bestimmung von Epinephrin 77.
Rohwer, E. H. siehe Barker, W. F.
Rosen, Ch. siehe Evelyn, K. A.
Rosenberger, G. A. Schnelle Untersuchung von seifehaltigem Shampoonpulver 370.
Rosenthal, A. siehe Walbaum, H.
Ross, J. H. Reaktion von Halogenkohlenwasserstoffen mit Pyridin 29.
Rost, Fr. siehe Claus, G.
Roswell; C. A. Büchnertrichter für qualitative organische Analyse 133.
Rothschild, E. siehe Dam, H.
Rowaan, P. A. und van Duuren, A. J. Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in Rohstoffen 155.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Rubailo, S. S. und Kassperskaja, R. I. Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in der Blöße 377.
Ruff, O. und Bornemann, F. Bestimmung von Osmium 428.
Ruland, K. siehe Benrath, A.
Rupp, E. und Lehmann, F. Jodometrische Nitritbestimmung 201.
Rupp, E. und Schirmer, W. Bestimmung von Jodid mit Eisen^{III}-chlorid 162.
Russell, J. J., Beamish, F. E. und Seath, J. Bestimmung des Osmiums in Bleikönigen von Probierschmelzen 423.

Sabetay, S. Untersuchung konkreter und absoluter Öle 45. — Siehe auch Naves, Y. R.
Sălăgeanu, N. Thermoregulator 276.
Salmoni, R. Bestimmung des Bleidioxydgehaltes in Mennige 127.
Salomon, H. siehe Dam, H.
Salzer, E. und Theissig, F. Schnellbestimmung von Silicium in Silumin usw. 11, 12.
Sampson, A. M. siehe Vincent, H. B.
Sanderson, Phyllis M. siehe Briscoe, H. V. A.; Matthews, Janet W.
Sawyer, R. A. siehe Vincent, H. B.
Schales, O. Leberextraktprüfung 71.
Scharrer, K. und Gottschall, R. Bestimmung kleinster Mengen Borsäure 18.
Scheiner, K. siehe Zintl, E.
Scheinziss, O. G. siehe Gaptschenko, M. W.
Schenck, G., Schreber, W. und Graf, H. Colorimetrische Bestimmung der Bitterstoffe von Lactuca virosa 159.
Schichutskaja. Bestimmung von Nitrobenzol in Mineralölen 431.

Schicktanz, S. T., Steele, W. J. und Blaisdell, A. C. Analyse von Mischungen aliphatischer Säuren 30.
Schild, E. und Geiger, O. Bestimmung der Endvergärung 39.
Schirmer, W. Bestimmung von Jodid mit Eisen^{III}-chlorid 162. — Siehe auch Rupp, E.
Schljafirner, A. M. Verwendung von Dichloräthan zur Extraktion der Fettsubstanzen im Leder 377.
Schlossmann, H. siehe Blaschko, H.
Schmidt, S. siehe Weiner, R.
Schmitt, K. siehe Dietrich, K.
Schmitt, L. Die Untersuchung von Düngemitteln 141 [L].
Schmitt, L. und Ott, M. Qualitätsbestimmung gärtnerischer und landwirtschaftlicher Erzeugnisse 142 [L].
Schmitz, H. Untersuchung von Holzschutzmitteln 446.
Schmulowitz, M. J. und Wylie, H. B. Farbreaktion auf Theelin 72.
Schneider, M. Zur Bestimmung von Jodid mit Eisen^{III}-chlorid 163. — Siehe auch Ullrich, H.
Scholze, E. siehe Wolff, H.
Schong, P. Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl 209.
Schreber, W. siehe Schenck, G.
Schubert, R. siehe Herfeld, H.
Schulek, E. Bestimmung von Formaldehyd 270.
Schulek, E. und Floderer, I. Beiträge zur jodometrischen Nitritbestimmung 198.
Schulek, E. und Menyharth, P. Bestimmung von Mangan in organischen Stoffen 281.
Schulek, E. und Rózsa, P. Bestimmung von Arsen in organischen Stoffen 280.
Schulek, E. und Szeghö, F. Über volumetrische Lösungen. Die schnelle und bequeme Herstellung der 0,1 n-Salzsäure und 0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000 im Laboratorium 252.
Schumskaja, S. Verkürzung der Dauer der Malzanalyse nach Effront 40.
Schwabe, K. und Fiedler, H. Bestimmung des Aufschlußgrades von Sulfitzellstoffen 447.
Schwalbe, C. G. Holzanalyse in den Holzstoff- und Holzzellstoff-Fabriken 449. — Bestimmung der Hygroskopizität von Holz 450.
Schwalbe, C. G. und Becker, Ernst. Bestimmung von Lignin 446.
Schwalbe, C. G. und Ender, W. Bestimmung der Quellung von Holz 450.
Schwarz, G. und Hagemann, B. Die Untersuchung von Milch. Chemische Untersuchungsmethoden von Milch, Milcherzeugnissen und Molkereihilfsstoffen 143 [L].
Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie 349 [L].
Schweitzer, P. H. und Hetzel, T. B. Prüfung von Kraftstoffen 437.
Schweitzer, T. R. siehe Hoffman, C.
Scotti, G. siehe Parri, W.
Seaman, W. Bestimmung von Anthrachinon-1,8-disulfonsäure 319.
Seaman, W., Norton, A. R. und Hugonet, J. Reduktion von 2-Naphthol-azoxylen 222.
Seaman, W., Norton, A. R. und Mason, R. W. Bestimmung von m-Xylidinen und Gesamt-o- und p-Xylidinen 31.
Seath, J. siehe Russell, J. J.
Sebrell, W. H. siehe Fraser, H. F.
Sekyra, L. W. siehe Kisser, J.
Sellers, A. L. siehe Blacet, F. E.
Semel, W. K. Bestimmung von Selen und Tellur in sulfidischen Erzen 306.
Sen, H. K. siehe Murty, N. N.
Seyb, E. Anwendung der Alkalitätszahl im Kesselbetrieb 232.
Seyferth, H. und Morgan, O. M. Benetzbarkeitsprüfung 315.
Shannon, E. B. siehe Smith, F. L.
Shioiri, M. und Mitui, S. Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silicatmineralien 359.
Shukowskaja, S. S. siehe Budnikow, P. P.
Shuttleworth, S. G. Konduktometrische Analyse von Chrombrühen 378. — Siehe auch Barker, W. F.
Siebert, K. siehe Jostes, F.
Siehr, A. Zerschäumungsanalyse 69. — Siehe auch Ostwald, Wolfgang.
Siewert, G. Reaktion mit Kobaltnitrat auf Barbitale 461.
Singer, Eleanor siehe Drummond, J. C.

Sipmann, K. Prüfung der Kraftstoffe für Hochleistungs-Dieselmotoren 437.
Skrabal, A. Homogenkinetik 352 [L].
Skworzow, W. N. Bestimmung von Sulfat-Ion 309.
Skurnik, L. und Suhonen, P. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A 50.
Slepuschkina, Je. P. Schnellnachweis von Beschleunigern 42. — Siehe auch Uschakow, A. M.
Sliva, V. Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Leuchtgas 434.
van Slyke, L. L. und Baker, J. C. Bestimmung des Kohlendioxyds in der Milch 408.
Small, F. H. Einfluß der Teilchengröße des Hautpulvers auf die Bestimmung der Nichtgerbstoffe 48.
Smirnow, W. M. und Kaschritzkaja, A. M. Bestimmung der Fettsäuren in Seifen 368.
Smith, E. L. und Bailey, R. Bestimmung von Vitamin E 55.
Smith, F. L. und Shannon, E. B. Gum-Bestimmung in Mineralölen 431.
Smith, L. E. Analyse von Handels-Phenothiazin 457.
Smorodinzew, I. A. und Feldt, A. M. Darstellung von Thyreoglobulin 75.
Smurowa, S. P. siehe Pljaschkewitsch, W. W.
Solotarewa, N. W. Mikrobestimmung von Stickstoff in Stählen 222.
Somerville, I. C. siehe Turley, H. G.
Sommer, H. Farbreaktion für elementaren Schwefel mit Hilfe von Pyridin und anderen Lösungsmitteln 27.
Sottery, C. T. siehe Hammett, L. P.
Souci, S. W. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. I. Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. 2. Aufl. 23 [L]. — Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. II. Teil: Ausführung qualitativer Analysen. 2. Aufl. 358 [L].
Spies, T. D. siehe Vilter, S. P.
Ssamssonija, A. M. siehe Tischtschenko, W. Je.
Ssidjakin, S. I. Bestimmung des Grades der Zersetzung und der Verarbeitung im rohen Torf 440.
Ssobornow, M. Bestimmung der Stärke im Korn 40.
Ssotonin, K. Jodometrische Bestimmung des Caramelisationsgrades der Maische 39.
Ssyworotkin, G. S. siehe Bobko, E. W.
Stachel, F. siehe Fischer, W.
v. Stackelberg, M., Klinger, P., Koch, W. und Krath, E. Polarographische Bestimmung der Legierungsbestandteile in Sonderstählen 354.
Stange, O. siehe Windaus, A.
Starosstin, F. D. Prüfung von Dinas auf Schlackenbeständigkeit 233.
Staruschkin, S. P. siehe Tschertok, W. T.
Stather, F. und Herfeld, H. Abnutzungsprüfung von Leder 376.
Steele, W. J. siehe Schicktanz, S. T.
Steiger, B. Apparatur zur Unterscheidung von Ölen und ähnlichen Stoffen bei tiefen Temperaturen 146.
Steinkopf, W. Die Chemie des Thiophens 364 [L].
Stevens, A. B. Bestimmung der Porosität nach der Gasexpansionsmethode 433.
Stillson, G. H. siehe Clark, R. O.
Strauß, R. Bestimmung des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali von Seifen, Seifenpulver, Cremes und ähnlichen Produkten 370.
Stumper, R. Bestimmung der Tonerde in unlegiertem Stahl 210.
Stumpf, K. E. Zum mikrochemischen Nachweis von Beryllium mit Ammoniummolybdat 1.
Subbarow, Y. siehe Fiske, C. H.
Suhonen, P. siehe Skurnik, L.
Sullivan, W. N. Wertbestimmung von halbkonzentrierten Fliegenspritzmitteln 457. — Siehe auch Jones, H. A.
Swank, H. W. und Mellon, M. G. Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen mit Mercaptoessigsäure 417.
Swenander Lanke, Lisa. Bestimmung der Ascorbinsäure 50.
Sweschnikow, B. Ja. Schnelle Analyse eines Gemisches von aromatischen Kohlenwasserstoffen 365.

Szeghö, F. siehe Schulek, E.
Szentpály-Peyfuss, I. siehe Mayr, C.

Talenti, M. siehe Foschini, A.
Taranenko, I. Analyse von gebranntem und gelöschtem Kalk 232.
Terlikowski, F. und Nowicki, B. Bestimmung von Bor im Boden 22.
Thanheiser, G. siehe Dickens, P.
Thayer, S. A. siehe Mc Kee, R. W.
Theissig, F. siehe Salzer, E.
Thiébaut, L. Farbreaktion von Blei mit Diphenylcarbazon 245.
Thiel, A. Bezeichnung für das Grammäquivalent 335.
Thiel, A., Heinrich, H. und van Hengel, E. Absolutcolorimetrische Bestimmung von Eisen II mit α,α'-Dipyridyl 414.
Thies, H. siehe Souci, S. W. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie 23 [L].
Thomas, C. L., Bloch, H. S. und Hoekstra, J. Unmittelbare Benzinanalyse 150.
Thompson, F. C. siehe Atkin, W. R.
Thun, R. Die Untersuchung von Böden 140 [L].
Tischtschenko, W. Je. und Ssamssonija, A. M. Bestimmung von Stickstoff in komplexen Cyaniden von Schwermetallen 364.
Tödt, F. Messung und Verhütung der Metallkorrosion 367 [L].
Toepfer, E. W. siehe Boutwell, P. W.
Tomiček, O. siehe Kolthoff, I. M.
Tongren, J. C. Untersuchung der Verfärbungen von künstlich gealterten Papieren 451.
Topping, N. H. siehe Fraser, H. F.
Tornau, O. Wasserkulturgefäß 313.
Tramer, E. siehe Glaser, E.
Treadwell, F. P. und v. Girsewald, C. Untersuchung von Kupfer-Cyan-Komplexen 386.
Trevorrow, V. und Fashena, G. J. Bestimmung von Jod in biologischen Substanzen 75.
Troeller, W. J. siehe Baldeschwieler, E. L.
Tschertok, W. T. und Staruschkin, S. P. Kontrolle der Verbrennungsprodukte beim Heizen von Koksöfen mit Hochofengas 439.
Turley, H. G., Somerville, I. C. und Cronin, F. P. Analyse von sulfitierten Quebrachoextrakten 49.
Tutundžic, P. S. Galvanoelektrische Bleibestimmung 127.

Uhl, F. A. Eine neue Misch- und Meßpipette 321. — Die Bestimmung kleiner Kalimengen mit einfachen Mitteln 322.
Ulich, H. Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 3. Aufl. 350 [L].
Ullrich, H. und Schneider, M. Mikrobestimmung von Menthol, Menthon und Estermenthol sowie des ätherischen Öles von Mentha 46.
Ulmer, R. C. Bestimmung von magnetischem Eisenoxyd 231.
Uschakow, A. M. und Slepuschkina, Je. P. Schnellbestimmung von freiem Schwefel in gummierten Geweben der Autoreifen 43.
Utida, M. Prüfverfahren für Yamagata-Bentonite 232.

Varley, J. C. und Reddish, G. F. Prüfung von Desinfektionsmitteln 458.
Vastagh, G. Bestimmung von Blei in auch viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Stoffen (Ölfarben, Pflanzenschutzmitteln, Staub usw.) 279. — Bestimmung von Arsen in organischen Stoffen 280. — Bestimmung von Kupfer in organischen Stoffen 281, 284.
Véron, M. Bestimmung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe 433.
Verzyl, E. J. A. H. siehe Kolthoff, I. M.
Vickery, H. B. siehe Pucher, G. W.
Vilter, S. P., Spies, T. D. und Mathews, A. P. Colorimetrische Bestimmung von Nicotinsäureamid 58.
Vilter, S. P., Vilter, Sue P. und Spies, T. D. Bestimmung von Nicotinsäure 58.
Vilter, Sue P. siehe Vilter, S. P.
Vincent, H. B., Sawyer, R. A. und Sampson, A. M. Spektralanalyse von Stahl 422.
Virtanen, A. I. Nachweis von Pinabietinsäure in Tallöl 148.
Visscher, J. P. und Bowman, D. E. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.

Wachholder, K. und Okrent, Alice. Nachweis der gebundenen Ascorbinsäure 52.

Wagner, R. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.
Walbaum, H. und Rosenthal, A. Analyse ätherischer Öle durch Wasserdampfdestillation 44.
Walker, B. S. siehe Darnell jun., M. C.
Wanag, G. Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. IV. Nachweis verschiedener Amine mittels Methyl-bindons 292. — Reinigung von Aminen 302, 303.
Wassermann, A. Polymerisation leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe 11.
Waterman, H. I. und Leendertse, J. J. Ermittlung der Zusammensetzung von Gemischen gesättigter Kohlenwasserstoffe 432.
Waterman, R. E., Leutritz, J. und Hill, C. M. Holzkonservierung 444.
Weber, H. H. Analyse technischer Lösungsmittel 152.
Weiner, R. Die potentiometrische Titration cyankalischer Kupferlösungen 385.
Weiner, R. und Schmidt, S. Potentiometrische Titration galvanischer Silberbäder 385.
Weißmann, M. Titrimetrische Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes 40.
Wenzel. Bestimmung des Zündpunktes von Brennstoffen 435.
Werschkowski, W. Ja. siehe Aidinjan, N. Ch.
West, L. E. und Robinson, R. J. Vakuumröhrenvoltmeter für potentiometrische Fällungstitrationen 112.
Weyrauch, F. Bestimmung von Blei in organischen Stoffen 280.
Wheeler, G. siehe Pincus, G.
White, A. H., Leland, C. H. und Button, D. W. Bestimmung des gelösten Sauerstoffes im Kesselspeisewasser 231.
Whittemore, E. R. siehe Mc Elhinney, T. R.
Wiedeking, K. siehe Bahr, Th.
Wieland, H. siehe Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers 364 [L].
Wiesener, E. Chemische Schwangerschaftsdiagnose 74.
Windaus, A. und Stange, O. Bestimmung von Vitamin D 55.
Winter, O. B. Colorimetrische Eisenbestimmung 140.
Wirtz, J. Bestimmung von Kohlenstoff in Brennstoffen 439.
Witt, N. F. siehe Dewey, B. T.
Woano, W. G. Bestimmung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Glas 232.
Wolff, H. und Scholze, E. Abtrennung der Fettsäuren 147.
Wolff, L. K. siehe Emmerie, A.
Wolkow, S. T. Bestimmung von Selen und Tellur in sulfidischen Erzen 306.
Wong, R. siehe Christensen, B. E.
Woods, R. C. Elektrochemische Unterscheidung von Metallen 312.
Woronzow, I. M. siehe Pokrowski, G. I.
Wosnessenskaja, J. W. Bestimmung des Ölgehaltes in Phenolaten 226.
Wright, K. A. siehe Anderson, A. P.
Wsseljubski, S. B. Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe im Koksgas 439.
Wylie, H. B. siehe Schmulowitz, M. J.

Yanowski, L. K. siehe Hynes, W. A.
Yoe, J. H. siehe Barton, C. J.
Yoe, J. H. und Barton, C. J. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Triäthanolamin 131.
Yost, Don M. und Pomeroy, R. Oxydimetrische Bestimmung von Dithionat 81.
Young, G. siehe Pincus, G.
Yuster, S. T. und Levine, J. S. Fehlerquellen bei der Bestimmung der Öl- und Wassersättigung von Ölsanden 433.

Zahl, P. A. siehe Pincus, G.
Zambotti, V. Colorimetrische Mikrobestimmung der Phosphorsäure mittels der Molybdänblaureaktion 382.
Zeidler, W. siehe Hackländer, E.
Ziegelmayer, W. Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. 4. Aufl. 37 [L].
Zies, E. G. siehe Allen, E. T.
Zimmermann, W. Farbreaktion auf Theelin 72.
Zintl, E. und Scheiner, K. Darstellung von Natriumwismutat 400.
Zondek, B. siehe Aschheim, S.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abwehrfermente, Bestimmung 66.
Abwehrproteinasen, Nachweis im Harn und im Blut 66.
Aceton, Nachweis in kleinen Mengen Alkohol in Gegenwart von Aldehyden 39. — Bestimmung, des Gehaltes in Parfümerieprodukten 46; spektralphotometrische kleiner Mengen 96. — Einwirkung der schwefligen Säure auf die Empfindlichkeit der Reaktion 153.
Acetum Sabadillae, biologische Wertbestimmung 462.
Acetylen, Bestimmung in Gasgemischen mit Propylen und Kohlenoxyd 36.
Acetylzahl, Bestimmung von Triglyceriden 224.
Acidität, automatische Kontrolle bei der elektrolytischen Herstellung von Persulfat 314.
Acridinverbindungen, maßanalytische Bestimmung mit Methylenblau 365.
Adrenalin, Bestimmung, chemische 76; enzymatische 76.
Ätherische Öle, Mikro-Identifizierung 45. — Bestimmung des Gehaltes in Rohstoffen 155. — Apparat zur Schnellbestimmung 155.
Äthylanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Aliphatische Säuren, qualitative und quantitative Analyse von Mischungen 30.
Alkali, Bestimmung in Shampoonpulver 371, 372. — Gebundenes von Seifen usw., Bestimmung des Kali-Natrongehaltes 370.
Alkalitätszahl, Anwendung im Kesselbetrieb 232.
Alkalivorrat, Bestimmung im Blut 33, 34.
Alkohol, Nachweis von Aceton in Gegenwart von Aldehyden 39.
Alkohole, Erkennung mittels der optischen Eigenschaften ihrer Carbanilsäureester 135.
Aluminium, photometrische Schnellbestimmung von Eisen und Kupfer 215; photometrische Mikroschnellbestimmung in Stahl 217. — Genauigkeit der konduktometrischen Titration mit 0,1 n-Natronlauge 353.
Aluminiumlegierungen, photometrische Schnellbestimmung von Eisen und Kupfer 215.
Aluminiumoxyd, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 236, 239.
Amine, Nachweis mit Methylbindon 292.
Aminoacetophenon, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
β-Aminoanthrachinon, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Aminobenzoesäure, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Aminodiphenyl, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Aminofluoren, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
2-Aminofluorenol-(9), Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Aminonaphthol, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Aminophenol, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Aminopyridin, Nachweis mit Methylbindon 292, 304.
p-Aminosalicylsäure, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
p-Aminotetraphenylmethan, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Aminozimtsäure, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Anästhesin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Analytische Chemie, Praktikum (S. W. Souci) 23 [L].
Androsteron, Diazoreaktion 72.
Anilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.

Anilinderivate, Nachweis mit Methylbindon 292, 303.
Anisidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Anorganische Chemie (G. Schwarzenbach) 349 [L].
Anthracenöl, pyknometrische Bestimmung des festen Teiles von Rohanthracen 227.
Antimon, Bestimmung, kleiner Mengen in Brechweinstein-Spritzrückständen 457; colorimetrische in Handelsblei 125; Schnellbestimmung in raffiniertem Blei 126. — Trennung von Blei 129.
Aromatische Kohlenwasserstoffe (E. Clar) 363 [L]. — Quantitative Analyse eines Gemisches mit Hilfe von Absorptionsspektren 365.
Arsen, colorimetrische Bestimmung in Handelsblei 125. — Trennung von Blei 128.
Ascorbinsäure, colorimetrische Bestimmung 51. — Gebundene, Untersuchung in pflanzlichen Geweben 52.
Asphalt, Bestimmung des Gehaltes in natürlich imprägniertem Kalkstein 227.
Asphaltene, Bestimmung in Urteeren 226.
Asphaltprodukte, flüssige, Bewegungsviscosimeter 319.
Atoxyl, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Aufschlußgrad, Bestimmung von Sulfitzellstoffen 447.
Ausscheidungen, colorimetrische Bestimmung von Blei 379.
Autoreifen, Schnellbestimmung von freiem Schwefel 43.

Barbitale, Reaktion mit Kobaltnitrat 461.
Barbitursäuren, toxikologischer Nachweis 462, 464.
Bauxit, Analyse seiner Bearbeitungsprodukte 234.
Benetzbarkeit, Prüfung mit der Kanevasscheibe 315.
Benzidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Benzin, Bestimmung des Mercaptangehaltes 150. — Unmittelbare Analyse 150.
Benzoldampf, Mikrobestimmung 36.
Benzolkohlenwasserstoffe, Bestimmung im Koksgas 439.
Benzylanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Beryllium, Mikronachweis mit Ammoniummolybdat 1.
Beschleuniger, Schnellnachweis 42. — Charakterisierung 42.
Bewegungsviscosimeter für flüssige Asphaltprodukte 319.
Biologische Flüssigkeiten, colorimetrische Bestimmung von Natrium 77.
Biologische Substanzen, photometrische Bestimmung von Blei mit Dithizon 128.
Bitterstoffe, colorimetrische Bestimmung in Lactuca virosa 159.
Bitumen, flüchtiges, Messung 226.
Blech, elektrometrische Bestimmung von Blei in der Verzinnung 126.
Blei, Nachweis, in Kraftstoffen 22; in Geschirrverzinnungsschichten 128. — Bestimmung, in viel anorganische Substanz enthaltenden organischen Stoffen 279; colorimetrische in biologischen Stoffen 379; elektrometrische in der Verzinnung von Blech 126; galvanoelektrische 127; photometrische mit Dithizon 128; Schnellbestimmung in Glätte 128; Trennung, von Arsen 128; von Antimon 129. — Handelsblei, colorimetrische Analyse 123. — Raffiniertes, Schnellbestimmung, von Antimon 126; von Wismut, Kupfer und Eisen 126.
Bleichromat, colorimetrische Bestimmung mit Diphenylcarbazid 379.
Bleidioxyd, Bestimmung des Gehaltes in Mennige 127.
Bleiglätte, Schnellbestimmung von Blei 128.
Blei-Ion, maßanalytische Bestimmung unter Anwendung von Diphenylcarbazon als Indikator 244.
Bleikönige von Probierschmelzen, Bestimmung von Osmium 423.
Bleilegierungen, Trennung und Bestimmung von Selen 305.
Blöße, Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 377.
Blut, Nachweis, von Abwehrproteinasen 66, 67; toxikologischer von Schlafmitteln 463. — Bestimmung, des Alkalivorrates 33, 34; von Nicotinsäure 59, 60; von Katalase 61; colorimetrische, von Natrium 77, 78; von Blei 379.

Böden, colorimetrische Bestimmung von Selen 314, 315; colorimetrische Mikrobestimmung von Bor 378. — Untersuchung des Gehaltes an Bor 15.
Bor, Bestimmung in Stahl und Gußeisen 211; colorimetrische Mikrobestimmung 378. — Untersuchung des Gehaltes im Boden 15.
Borate, Nachweis in Shampoonpulver 370.
Borax, Bestimmung in Shampoonpulver 370, 372.
Borsäure, titrimetrische Bestimmung neben Essigsäure 187.
Braunkohlen-Schwelkoks, Bestimmung des Zündpunktes 435, 437.
Braunkohlenstaub, Bestimmung des Zündpunktes 435, 437.
Braunkohlenteeröl, Dichte als Maßstab verbrennungstechnischer Eigenschaften 434.
Brechweinstein-Spritzrückstände, Bestimmung kleiner Mengen Antimon 457.
Brennbare Flüssigkeiten, Bestimmung des Schwefels 153.
Brennstoffe, feste und flüssige, Bestimmung des Heizwertes 433. — Mit hohem Schwefelgehalt, Schnellbestimmung des brennbaren Schwefels 433. — Staubförmige, Bestimmung des Zündpunktes 435.
Bromanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Bromphenylendiamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Bronzepulver, Feinheitsanalyse 311.
Brot, Bestimmung des Gehaltes an Eisen 140.
Büchnertrichter für qualitative organische Analyse 133.
Butankohlenwasserstoffe, kritische Lösungstemperaturen und Anilinpunkte 133.
Butylanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.

Cadmium, Bestimmung durch Fällung mit anthranilsaurem Natrium 241.
Calciumoxyd, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 238.
Captax, Schnellnachweis 42.
Caramelisationsgrad, jodometrische Bestimmung in Maische 39.
Carotin, colorimetrische Bestimmung 50. — Einwirkung von Kohlenhydraten auf die Bestimmung 81.
Carotinoide, Trennung von Tocopherol 56.
Cellulose, Bestimmung der Viscosität 447; Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 447.
Cellulosefaser, schnelle Charakterisierung 446.
Cerebrospinalflüssigkeit, colorimetrische Bestimmung von Natrium 77, 78.
Ce^{IV}-lösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 266.
Chemische Übungen für Mediziner (R. Klement) 352 [L].
Chlor, Bestimmung in organischen Substanzen 364. — Restliches, Nachweis in organischen Stoffen 136.
Chloranilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Chlorid, acidimetrische Bestimmung 165.
Chlor-Ion, Trennung von Jod-Ion 161.
Chloroform, Nachweis, von Tetrachlorkohlenstoff 152; von Methylenchlorid 152; in Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid 152.
Chrom, Bestimmung, polarographische in Sonderstählen 354, 356; maßanalytische in Leder ohne Jod 375; elektrometrische kleiner Mengen 423; potentiometrische Titration 353; in Stahl und Roheisen 353; photometrische Mikroschnellbestimmung in Stahl 217; Mikrobestimmung in Stahl 221.
Chrombrühen, konduktometrische Analyse 378.
Chromleder, Bestimmung des Chromoxydgehaltes 372.
Chromoxyd, Bestimmung in Chromleder 372.
Citronellal, Bestimmung 47.
Citronensäure, Bestimmung durch Überführung in Aceton 107.
Colchicin, colorimetrische Bestimmung in Samen und Tinktur 157.
Colorimetrische Analyse (B. Lange) 351 [L].
Cremes, Bestimmung des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali 370.
Cresolum crudum, Bestimmung von m-Kresol als Trinitroderivat 160.
Cubé, Wertbestimmung mit Hilfe des Gesamtextraktgehaltes 453.
Curcuma xanthorrhiza, Bestimmung des Curcumingehaltes im Wurzelstock 459.

Curcumin, Bestimmung im Wurzelstock von Curcuma xanthorrhiza 459.
Cyanide, komplexe von Schwermetallen, Bestimmung von Stickstoff 364.
Cytochrom C, photometrische Bestimmung 70.

Dampfkessel, Messung der Korrosion durch Bestimmung von magnetischem Eisenoxyd 231.
Dampfkesselbetrieb, Anwendung der Alkalitätszahl 232.
Derris, Wertbestimmung mit Hilfe des Gesamtextraktgehaltes 453.
Desinfektionsmittel, Prüfungsmethoden 458.
Destillierkolben, Apparat zur Konstanthaltung des Niveaus 114.
N-Diäthyl-α-naphthylamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 303.
Diaminodiphenyl, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Diaminodiphenylmethan, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Diaminofluoren, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Diaminophenol, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
o-Dianisidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Diastatische Kraft, Bestimmung von Malz 40.
Dibenzalbenzidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 303.
Dienverbindungen, Bestimmung 228.
Dieselmotoren, Prüfung der Kraftstoffe 437.
Dinas, Prüfung auf Schlackenbeständigkeit 233.
2,2′-Dinitrobenzidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Diphenylamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 304.
Diphenylguanidin, Schnellnachweis 42.
Diphenylin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Di-p-tolylamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 304.
Dithionat, oxydimetrische Bestimmung 81.
Duodenalsaft, nephelometrische Bestimmung der Fermente 61, 62; titrimetrische Bestimmung der Fermente 63.

Eisen, Bestimmung, des Gehaltes in Brot 140; colorimetrische, mit Salicylaldoxim 129; in Handelsblei 125; polarographische 358; in Erzen und Schlacken 358; spektrophotometrische, mit o-Phenanthrolin 415; mit Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) 417; photocolorimetrische geringer Mengen mit Chinaldinsäure in Gegenwart von Kaliumcyanid 420; photometrische Schnellbestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen 215. — Trennung von anderen Metallen durch Ausäthern 215. — Genauigkeit der konduktometrischen Titration mit 0,1 n-Natronlauge 353.
EisenII, absolutcolorimetrische Bestimmung, mit α, α′-Dipyridyl 414; mit o-Phenanthrolin 414. — Mikrobestimmung in Gesteinen und Silicatmineralien 359.
Eisenanalyse, mikrochemische Methoden 309.
EisenII-cyanide, potentiometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 346; konduktometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 338.
EisenII-cyanid-Ion, Nachweis 113.
EisenIII-cyanide, gewichtsanalytische Bestimmung als LuteoeisenIII-cyanid 272; konduktometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 338.
Eisenhüttenlaboratorium, Handbuch (Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute) 366 [L].
Eisenkies, Bestimmung von Schwefel 399.
Eisenoxyd, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 238. — Magnetisches, Bestimmung 231.
Elektrolytlösungen (G. Kortüm) 350 [L].
Emaille, schwarze, Analyse 317.
Emissionsspektralanalyse (Walter Gerlach und Else Riedl) 351 [L].
Endvergärung, Bestimmung 39.
Entwickler, photographische, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und deren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit 228.
Epinephrin, biologischer Nachweis 77.

Erdöl, Abtrennung von Paraffinen mittels Lösungsmittel 432.
Erdölprodukte, Prüfungsmethoden 433.
Erze, polarographische Bestimmung von Eisen 358. — Sulfidische, Bestimmung von Selen und Tellur 306.
Essigsäure, titrimetrische Bestimmung neben Borsäure 187.
Estermenthol, Mikrobestimmung durch Destillation 46.
Extraktionskakaoabfallfett, Nachweis 224.

Faeces, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 382.
Fahlerze, Bestimmung von Schwefel 399.
Farbenfilme, brüchige, Herstellung und Untersuchung 149.
Faserstoff, Bestimmung der Dichte 315.
Feinheit, Bestimmung von Bronzepulvern 311.
Fermente, Bestimmung im Duodenalsaft 61. — Anreicherung durch Zerschäumungsanalyse 69. — Dehydrierende, Bestimmung der Wirkung 69.
Fette, Schnellbestimmung der Säurezahl 224.
Fettgehalt, Bestimmung in Shampoonpulver 371.
Fettsäuren, Bestimmung in Seifen 368. — Untersuchung der Wijsschen Jodmethode 138.
Fettsubstanzen, Extraktion aus Leder mit Dichloräthan 377.
Feuchtigkeit, Bestimmung, von Ruß 314; von Cellulose 447; in Kesselstein und Kesselschlamm 237; Schnellbestimmung, in Formerden 312; in der Blöße 377.
Fliegenspritzmittel, Wertbestimmung 457.
Flüssigkeiten, physiologische, Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 33, 34. — Brennbare, Bestimmung des Schwefels 153.
Formaldehyd, Bestimmung in mit Formaldehyd gegerbtem Leder 48.
Formerden, Schnellbestimmung der Feuchtigkeit 312.
Futtermittel, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 382.

Gärgase, Analyse 39.
Galenische Pharmazie (W. Brandrup) 157 [L].
Gasgehalt, Bestimmung in Ölen 145.
Gasgemische, Bestimmung von Acetylen 36.
Gerbstoffe, Kontrolle der Farbe mit animalisiertem Gewebe (Tessan) 377.
Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Analyse von Gemischen mittels der spezifischen Refraktion 432.
Geschirrverzinnungsschichten, Nachweis von Blei 128.
Gesteine, Bestimmung des Alters mit Hilfe von radioaktiven Methoden 315; Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens 359.
Gewebe, colorimetrische Bestimmung von Blei 379.
Glasanalyse, Anwendung spektrographischer Methoden 234.
Glutamin, Bestimmung im Pflanzengewebe 79.
Gold, Bestimmung 430; spektrographische in Seifenproben 24.
Grubenstaub, carbonathaltiger, Bestimmung des Verbrennlichen 440.
Gum, Bestimmung in Mineralölen 431.
Gußeisen, Bestimmung von Bor 211.

Haarwaschmittel (Shampoonpulver), seifehaltige, schnelle Untersuchung 370.
Harn, Nachweis, von Abwehrproteinasen 66, 67; toxikologischer, von Schlafmitteln 463. — Bestimmung, von Nicotinsäureamid 58, 59, 60; colorimetrische, von Ascorbinsäure 51; von Natrium 77, 78.
Heizwert, Bestimmung in festen und flüssigen Brennstoffen 433.
Hexamminkobalt^{III}-salze, Verwendung in der quantitativen Analyse 272, 338, 341, 346.
Hochleistungs-Dieselmotoren, Prüfung der Kraftstoffe 437.
Hochofenschlacken, Schnellbestimmung von Kieselsäure mittels Ammoniumchlorids 313.
Hölzer, diagnostischer Wert des mikroskopischen Aschenbildes 443.
Holzanalyse in den Holzstoff- und Holzzellstoff-Fabriken 449.
Holzkonservierung, Untersuchung 444.
Holzreaktion, Untersuchung 440.
Holzschliff, Bestimmung in Zellstoffwatte 160.

Holzschutzmittel, Beurteilung 444.
Holzstoff-Fabriken, Holzanalyse 449.
Holzzellstoff-Fabriken, Holzanalyse 449.
Homogenkinetik (A. Skrabal) 352 [L].
Hypophysenhinterlappen, Bestimmung der antidiuretischen Komponente 74.

Indischer Hanf, arzneilich brauchbare Inhaltsstoffe 458.
Industriestaub, Probenahme 310.
Insektenvertilgungsmittel, Bestimmung von Pyrethrin I 452; biologische Wertbestimmung 461.
Iridium, Bestimmung 426.
Isolieröle, Schnellmessung der Oxydation durch Luft 146.

Jod, Bestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler bzw. Wurz-schmitt-Zimmermann 13.
Jodanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Jodid, Bestimmung mit EisenIII-chlorid 161. — Trennung von Chlor-Ion 161.
Jodlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 268.

Kali, Bestimmung kleiner Mengen für agrikulturchemische Zwecke 322.
0,5 n-Kalilauge, propylalkoholische, mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 270.
Kali-Natron-Gehalt, Bestimmung im gebundenen Alkali von Seifen, Waschpulvern, Cremes usw. 370.
Kaliumbromatlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 265.
Kaliumcyanidlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 269.
Kaliumdichromatlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 270.
Kaliumhydrogenjodatlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 264.
Kaliumpermanganatlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 269.
Kaliumrhodanidlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 268.
Kalk, gebrannter und gelöschter, Analyse 232.
Kalklösungen, Bestimmung des pH-Wertes 48.
Kalkstein, natürlich imprägnierter, Bestimmung des Asphaltgehaltes 227.
Katalase, Bestimmung im Blut 61.
Kathepsin, Bestimmung mit Hämoglobinlösung 63.
Keimvernichtungsmittel, Prüfungsmethoden 458.
Keramische Massen, Bestimmung des spezifischen Gewichtes 232.
Kesselbetrieb, Einführung der Alkalitätszahl 232.
Kesselschlamm, Analyse 235.
Kesselspeisewasser, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 231.
Kesselstein, Analyse 235.
Kiese, Bestimmung von Schwefel 399.
Kieselsäure, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 238; Schnellbestimmung in Hochofenschlacken mittels Ammoniumchlorids 313.
Kieselsäuresynthese, Anwendung in der analytischen Chemie 9.
Knochen, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 382.
Kobalt, polarographische Bestimmung in Sonderstählen 354, 356.
Kohle, Mikro-Kjeldahlbestimmung von Stickstoff 320.
Kohlen für den metallurgischen Gebrauch, Bestimmung von Phosphor 439.
Kohlendioxyd, Nachweis in Shampoonpulver 370. — Bestimmung, in Kesselstein und Kesselschlamm 239; in Milch und anderen Flüssigkeiten 408.
Kohlenhydrate, Einwirkung auf die Carotinbestimmung 31.
Kohlenstaub, Bestimmung des Zündpunktes 435.
Kohlenstoff, Bestimmung des Gehaltes in organischem Material 33.
Kohlenwasserstoffdoppelbindungen, konjugierte, Nachweis 149.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung der Lösefähigkeit mit dem Kauri-Butanol-Test 154. — Aromatische, quantitative Analyse eines Gemisches mit Hilfe von Absorptionsspektren 365. — (E. Clar) 363 [L].

— Gesättigte, Analyse von Gemischen mittels der spezifischen Refraktion 432. — Ungesättigte, Reaktion 227.
Kohlenwasserstoff-Lackverdünnungsmittel, Näherungsanalyse 151.
Koksgas, Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe 439.
Koksöfen, Probenahme der Verbrennungsprodukte beim Heizen mit Hochofengas 439.
Kolloide Systeme, Struktur (Wolfgang Ostwald) 353 [L].
Konduktometrie. Titration von EisenII- und EisenIII-cyaniden mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 338; Titration der Vanadate mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 341. — Genauigkeit der Titration von Eisen, Aluminium und Magnesium mit 0,1 n-Natronlauge 353.
Konzentrate, Bestimmung von Osmium, Ruthenium und Iridium 426.
Korrosion, Messung am Stahl von Dampfkesseln durch Bestimmung des magnetischen Eisenoxyds 231. — Von Metallen, Messung und Verhütung (F. Tödt) 367 [L].
Kraftstoffe, Nachweis von Blei 22. — Prüfung für Hochleistungs-Dieselmotoren 437.
m-Kresol, Bestimmung in Cresolum crudum als Trinitroderivat 160.
Kühlemulsole, Analyse 312.
Kupellationsperlen, mikrotitrimetrische Bestimmung von Platin 116.
Kupfer, colorimetrische Bestimmung, mit Triäthanolamin 131; in Handelsblei 124; photometrische Bestimmung in Stählen 210; photometrische Schnellbestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen 215.
Kupferkies, Bestimmung von Schwefel 399.
Kupferlösungen, cyankalische, potentiometrische Titration 385.

Lackfilme, brüchige, Herstellung und Untersuchung 149.
Lactuca virosa, colorimetrische Bestimmung der Bitterstoffe 159.
Landwirtschaftliche Versuchsmethodik (R. Herrmann) 140 (L).
Landwirtschaftliche Versuchsstationen (E Haselhoff) 367 [L].
Larocain, Nachweis mit Methylbindon 292, 304.
Lavendelöle, Untersuchung 47.
Lebensmittel, Haltbarmachung (W. Diemair) 38 [L].
Leberextrakt, Prüfung 71.
Leder, Bestimmung, von Chrom 372, 375; des Auswaschbaren 47; von Formaldehyd 48. — Schnellbestimmung 47. — Analyse von Mischungen starker und schwacher Säuren sowie von Puffer- und Neutralsalzen 48. — Kjeldahlaufschluß unter Anwendung von Selen als Katalysator 377. — Extraktion der Fettsubstanzen mit Dichloräthan 377. — Abnutzungsprüfung 376.
Lederaustauschwerkstoffe, Abnutzungsprüfung 376.
Legierungsbestandteile, polarographische Bestimmung in Sonderstählen 354.
Lehm, Tüpfelbestimmung des Titangehaltes 359.
Leichtmetall-Legierungen, Bestimmung von Silicium 9.
Leuchtgas, Bestimmung von Schwefelwasserstoff 434.
Leukofuchsin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Lignin, Bestimmung in Sulfitzellstoffen 449.
Ligninsulfosäure, Nachweis in Seifen und Waschmitteln 368.
Liquor cerebrospinalis, toxikologischer Nachweis von Schlafmitteln 463.
Lösefähigkeit, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit dem Kauri-Butanol-Test 154.
Lösungen, volumetrische, Herstellung 252.
Lösungsmittel, technische, Analysenmethodik 152.
Luft, Bestimmung von Schwefelkohlenstoff 41.
Luteokobaltsalze, Verwendung in der quantitativen Analyse 272, 338, 341, 346.

Magensaft, toxikologischer Nachweis von Schlafmitteln 463.
Magnesit, totgebrannter, Bestimmung der aktiven Bestandteile 233.
Magnesium, Genauigkeit der konduktometrischen Titration mit 0,1 n-Natronlauge 353.
Magnesiumoxyd, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 238.

Maische, Bestimmung, reduzierender Zucker 40; jodometrische des Caramelisationsgrades 39.

Malz, Bestimmung der diastatischen Kraft 40. — Verkürzung der Dauer der Analyse 40.

Mangan, Bestimmung, polarographische in Sonderstählen 354, 355; spektrographische in Stählen 422; Mikrobestimmung in Stahl 221; potentiometrische Titration 353.

Mennige, Bestimmung des Bleidioxydgehaltes 127.

Menthol, Mikrobestimmung durch Destillation 46.

Menthon, Mikrobestimmung durch Destillation 46.

Mercaptan, Bestimmung des Gehaltes in Benzinen 150.

Mesidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.

Meßinstrument für Tone und mineralische Staube 232.

Meß- und Mischpipette 321.

Metalle, elektrochemische Unterscheidung 312.

Metallkorrosion, Messung und Verhütung (F. Tödt) 367 [L].

Metanilsäure, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.

Metavanadate, konduktometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 342.

Methylalkohol, Bestimmung des Gehaltes in Parfümerieprodukten 45.

Methylatropinbromid, Bestimmung 460.

Methylbindon, Anwendung zum Nachweis verschiedener Amine 292.

Methylenchlorid, Nachweis, von Chloroform 152; in Chloroform 152. — Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff 152.

N-Methyl-α-naphthylamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 303.

Milch, Bestimmung, von Kohlendioxyd 408; spektralphotometrische von Aceton 106.

Mineralien, Bestimmung des Alters mit Hilfe von radioaktiven Methoden 315.

Mineralische Staube, Meßinstrument 232.

Mineralöle, Bestimmung, von Nitrobenzol 431; von Gum 431.

Misch- und Meßpipette 321.

Molybdän, Bestimmung, photometrische mittels der Ammoniumrhodanidreaktion 421; colorimetrische in legierten Stählen 421; polarographische in Sonderstählen 354, 356.

Morphin, Titration 459.

Nahrungsmittel, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 382.

Naphthidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.

2-Naphthol-azoxylen, Reduktion 222.

Naphthylamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300, 304.

Naphthylendiamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.

Natrium, colorimetrische Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 77.

Natriumthiosulfatlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 268.

Natronlauge, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 267.

Natronschwarzlauge, konduktometrische analytische Kontrolle bei der direkten Kaustizierung 315.

Neutralsalze, Analyse von Mischungen 377.

Nichtgerbstoffe, Einfluß der Teilchengröße des Hautpulvers bei der Bestimmung 48.

Nickel, polarographische Bestimmung in Sonderstählen 354, 355.

Nicotinsäureamid, Bestimmung, biologische 58; colorimetrische 58.

Nitranilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.

Nitrierungsprozeß, potentiometrische Kontrolle 314.

Nitrit, jodometrische Bestimmung 198.

7-Nitro-2-aminofluoren, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.

Nitrobenzol, Bestimmung in Mineralölen 431.

Niveau, Apparat zur Konstanthaltung 114.

Novatropin, Bestimmung 460, 461.

Novocain, Nachweis mit Methylbindon 304.

Öle, Bestimmung des Gasgehaltes 145; chemische Bestimmung der Verwendungsgrenzen 145. — Apparat zur Unterscheiduug bei niedrigen Temperaturen 146. — Ätherische, Mikro-Identifizierung 45. — Konkrete und absolute, Untersuchung

durch Destillation 45. — Sulfonierte, Bestimmung, der unverseifbaren nicht flüchtigen Substanz 144; des p_H-Wertes 144.
Ölfarben, Nachweis von stockfleckenwiderstehenden Eigenschaften 316. — Bestimmung von Blei 279.
Ölgehalt, Bestimmung in Phenolaten 226.
Ölsättigung, Bestimmung in Ölsanden 433.
Ölsande, Bestimmung der Öl- und Wassersättigung mittels der Retortenmethode 433.
Oestron, Bestimmung, durch Diazoreaktion 72; colorimetrische 73.
Organe, toxikologischer Nachweis von Schlafmitteln 463. — Bestimmung von Nicotinsäureamid 59.
Organische Analyse, Nachweis von restlichem Chlor 136. — Büchnertrichter 133.
Organische Bestandteile, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 237.
Organische Chemie, Methoden (J. Houben) 363 [L]. — Praxis (L. Gattermann) 364 [L].
Organische Stoffe, viel anorganische Substanz enthaltende, Bestimmung von Blei 279.
Organische Substanzen, Bestimmung, des Kohlenstoffgehaltes 33; von Chlor 364; spektrophotometrische von geringen Mengen Phosphor 366.
Organische Verbindungen, Nachweis von Sauerstoff 29. — Bestimmung von Schwefel 30. — Oxydation des Schwefels 35.
Organometallische Fragen, Untersuchung 136.
Orthovanadate, konduktometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 344.
Osmium, Bestimmung 426; in Bleikönigen von Probierschmelzen 423.
Oxalsäure, Nachweis neben Citronensäure 403.
Oxydimetrische Titrationen unter Ersatz oder Einsparung von Jod (E. Merck) 359 [L].

Papain, Bestimmung mit Hämoglobin 64.
Papier, biologische Prüfungsmethoden 451.
Paraffine, Bestimmung in Ölen 146. — Abtrennung im Erdöl und dessen Schmierölfraktionen mittels Lösungsmittel 432.
Paraflow, Nachweis des Zusatzes in Ölen 147.
Parfüme, natürliche, Analyse 44.
Parfümerieprodukte, Bestimmung, von Methylalkohol 45; von Aceton 46.
Perborat, Nachweis in Shampoonpulver 371. — Bestimmung in Shampoonpulver 372.
Persulfat, automatische Kontrolle der Acidität bei der elektrolytischen Herstellung 314.
Petroleum, Nachweis in Pomeranzenöl 147.
Petrolkoks, Bestimmung des Zündpunktes 435, 437.
Pflanzengewebe, Bestimmung von Glutamin 79. — Untersuchung der gebundenen Ascorbinsäure 52.
Pflanzenmaterial, Bestimmung, kleiner Kalimengen 322; polarographische von Zink 155; colorimetrische Mikrobestimmung von Bor 378.
Pflanzenschutzmittel, Bestimmung von Blei 279.
Pflanzenuntersuchung, Wasserkulturgefäß 313.
Pharmazie, galenische (W. Brandrup) 157 [L].
Phenetidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Phenolate, Bestimmung des Ölgehaltes 226.
Phenolgemische, Analyse 225.
Phenothiazin-Handelsware, Analyse 457.
Phenylendiamine, Nachweis mit Methylbindon 292, 300, 303.
Phosphat, Bestimmung in Kesselstein und Kesselschlamm 238.
Phosphatase, Beeinflussung durch verschiedene Zusätze und Differenzierung des Ursprungs 65.
Phosphor, Bestimmung in Kohlen für den metallurgischen Gebrauch 439; photometrische Mikroschnellbestimmung in Stahl 217; Mikrobestimmung in Stahl 221. — Organisch gebundener, spektrophotometrische Bestimmung geringer Mengen 366.
Phosphorsäure, colorimetrische Mikrobestimmung mit Hilfe der Molybdänblaureaktion 382.

Photographische Entwickler, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und deren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit 228.
Photographische Pyrometrie im kurzwelligen Licht 230.
Phtiocol (synthetisches Vitamin K), Farbreaktion 57.
Physikalische Chemie (H. Ulich) 350 [L].
Physiologische Flüssigkeiten, Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 33, 34.
Physiologisches Praktikum (E. Abderhalden) 379 [L].
Piperazin, bromoacidimetrische Bestimmung 405.
Plastizität, Untersuchung von Tonen 234.
Platin, Bestimmung 430; mikrotitrimetrische, in Kupellationsperlen 116; in Gegenwart anderer Platinmetalle 118.
Platinerze, Bestimmung von Osmium, Ruthenium und Iridium 426.
Platingruppe, Methoden zum Probieren 426.
Polarographie. Bestimmung, von Eisen 358; der Legierungsbestandteile in Sonderstählen 354; von Eisen in Erzen und Schlacken 358.
Polythionat, oxydimetrische Bestimmung 169.
Pomeranzenöl, Nachweis von Petroleum 147.
Porosität, Bestimmung nach der Gasexpansionsmethode 433.
Portlandzement, mikroskopischer Nachweis in Staubmustern 318.
Potentiometrie. Titration, von Eisen^{II}-cyaniden mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 346; von Mangan, Chrom und Vanadin 353; von Chrom in Stahl und Roheisen 353; von cyankalischen Kupferlösungen 385.
Preßhefe, Bestimmung von Stickstoff 41.
Probierschmelzen, Bestimmung von Osmium in Bleikönigen 423.
Progesteron, Diazoreaktion 72.
Propylanilin, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Pseudocumidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Puffersalze, Analyse von Mischungen 377.
Pyrethrin I, Bestimmung in Insektenvertilgungsmitteln 452.
Pyrethrumextrakte, parfümierte, colorimetrische Analyse 452.
Pyrit, Bestimmung von Schwefel 399.
Pyrometrie, photographische, im kurzwelligen Licht 230.
Pyrometrische Kegel 233.

Qualitative Analyse, Praktikum (S. W. Souci) 358 (L).
Quebrachoextrakte, sulfitierte, Analyse 49.

Reifenlaufflächen, Untersuchung der Schnittfestigkeit 43.
Rhodium, Nachweis mit Zinn^{II}-bromid und Bromwasserstoffsäure 122. — Bestimmung 430.
Rohanthracen, pyknometrische Bestimmung des festen Teiles in Anthracenöl 227.
Rohbenzol, Bestimmung des Destillates bis 180° 440.
Roheisen, Bestimmung, von Schwefel 209; potentiometrische von Chrom 353.
Rohfaser, Bestimmung mit Kaliumsulfat als Filtrierhilfe 156.
Rohstoffe, Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen 155.
Ruß, Bestimmung der Feuchtigkeit 314.
Ruthenium, Bestimmung 426.
Rutil, Tüpfelbestimmung des Titangehaltes 359.

Saatdesinfektionsmittel, zur Bekämpfung von Helminthosporiumkrankheiten des Hafers, Wertbestimmung 454.
Säuren, Analyse von Mischungen aus starken und schwachen 377.
Säurezahl, Schnellbestimmung in Fetten 224.
Salze, Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes 33, 34.
0,1 n-Salzsäure, mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 257.
Sauerstoff, Nachweis, in organischen Verbindungen 29; in Shampoonpulver 371. — Gelöster, Bestimmung im Kesselspeisewasser 231.
Saugfiltrierapparat 115.
Schlacken, polarographische Bestimmung von Eisen 358.
Schlackenbeständigkeit, Prüfung von Dinas 233.

Schlafmittel, toxikologischer Nachweis 462.
Schmieröl, Abtrennung von Paraffinen mittels Lösungsmittel 432.
Schnellarbeitsstähle, photometrische Bestimmung von Vanadin 420.
Schwangerschaftsdiagnose, chemische 74.
Schwefel, Bestimmung, in organischen Verbindungen 30; in brennbaren Flüssigkeiten 153; in Roheisen und Stahl 209; in Kiesen 399. — Oxydation in organischen Verbindungen 35. — Brennbarer, Schnellbestimmung in schwefelhaltigen Brennstoffen 433. — Elementarer, Farbreaktion mit Pyridin 27. — Freier, Schnellbestimmung in gummierten Geweben der Autoreifen 43.
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Luft 41.
0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 260.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung im Leuchtgas 434.
Schwermetalle, Bestimmung von Stickstoff in deren komplexen Cyaniden 364.
Seife, Nachweis der Ligninsulfosäure 368. — Bestimmung, der Fettsäuren 368; des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali 370; in Shampoonpulvern 371.
Seifenproben, spektrographische Bestimmung von Gold 24.
Seifenpulver, Bestimmung des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali 370.
Selen, Bestimmung, titrimetrische 307; in sulfidischen Erzen 306. — Trennung und Bestimmung in Bleilegierungen 305. — Untersuchungen über das Vorkommen in nordamerikanischen Böden 314.
Shampoonpulver, seifehaltige, schnelle Untersuchung 370.
Silber, Bestimmung, mit Hilfe von Kaliumjodid und Eisen^{III}-chlorid 161, 164; colorimetrische in Handelsblei 123.
Silbernitratlösung, volumetrische mit dem Faktor 1,000, Herstellung 252, 263.
Silicatmineralien, Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens 359.
Silicium, Bestimmung, in Leichtmetall-Legierungen 9; spektrographische in Stählen 422.
Sonderstähle, polarographische Bestimmung der Legierungsbestandteile 354.
Spezifisches Gewicht, Bestimmung von keramischen Massen 232.
Spritzrückstände, Bestimmung kleiner Mengen Antimon 457.
Stärke, Verkleisterung und Erkennung 34.
Stahl, Bestimmung, von Schwefel 209; von Tonerde 210; photometrische von Kupfer 210; von Bor 211; potentiometrische von Chrom 353; spektrographische von Mangan und Silicium 422; photometrische Mikroschnellbestimmung von Phosphor, Chrom und Aluminium 217; Mikrobestimmung, von Mangan, Phosphor und Chrom 221; von Stickstoff 222. — Messung der Korrosion durch Bestimmung des magnetischen Eisenoxyds 231. — Spektrographische Analyse 422. — Legierte Stähle, colorimetrische Bestimmung von Molybdän und Vanadin 421. — Sonderstähle, polarographische Bestimmung der Legierungsbestandteile 354. — Werkzeugstähle, photometrische Bestimmung von Vanadin 420.
Stahlanalyse, mikrochemische Methoden 309.
Staub, Bestimmung von Blei 279. — Probenahme 310.
Staubmuster, mikroskopischer Nachweis von Portlandzement 318.
Steinkohlenstaub, Bestimmung des Zündpunktes 435, 437.
Steinkohlenteeröl, Dichte als Maßstab verbrennungstechnischer Eigenschaften 434.
Steinöl, Bestimmung des Schwefels 153, 154.
Stickstoff, Bestimmung, nach Kjeldahl 41; in Preßhefe 41; in komplexen Cyaniden von Schwermetallen 364; Mikrobestimmung in Stählen 222; Mikro-Kjeldahlbestimmung in Kohle 320.
Stöchiometrie 333.
Sulfanilsäurederivate, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Sulfat, Bestimmung, in Kesselstein und Kesselschlamm 238; titrimetrische 309; mikromaßanalytische mit Chromat 308; maßanalytische Mikrobestimmung 137; Halbmikro-

Titration unter Verwendung von Tetraoxychinon 362.
Sulfidische Erze, Bestimmung von Selen und Tellur 306.
Sulfit, oxydimetrische Bestimmung 169.
Sulfitzellstoffe, Bestimmung des Aufschlußgrades 447.
Sulfonierte Öle, Bestimmung, der unverseifbaren nicht flüchtigen Substanz 144; des p_H-Wertes 144.

Tallöl, Untersuchung des Harzanteiles 148. — Prüfung der Verwendbarkeit für Anstriche 148.
Tallölfettsäuren, Untersuchung der Eigenschaften 147.
Tellur, Bestimmung in sulfidischen Erzen 306.
Tetraaminoditolylmethan, Nachweis mit Methylbindon 292, 301.
Tetrachlorkohlenstoff, Nachweis, von Chloroform 152; in Chloroform 152. — Unterscheidung von Methylenchlorid 152.
Theelin siehe Oestron.
Thiophen (W. Steinkopf) 364 [L].
Thiosulfat, oxydimetrische Bestimmung 169.
Thiuram, Schnellnachweis 42.
Thyreoglobulin, Darstellung 75.
Thyroxinjod, Mikrobestimmung in der Thyreoidea von Neugeborenen 75.
Titan, Tüpfelbestimmung 359.
Titaneisenerz, Tüpfelbestimmung des Titangehaltes 359.
Titanoxyd, Schnellbestimmung neben Eisen^{III}-oxyd und Aluminiumoxyd in technischen Produkten des Bauxits 234.
Titrationen, oxydimetrische, unter Ersatz oder Einsparung von Jod (E. Merck) 359 [L].
Tocopherol, Bestimmung 55; colorimetrische 56. — Trennung von Vitamin A und Carotinoiden mit Floridin XS-Erde 56.
o-Tolidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Toluidine, Nachweis mit Methylbindon 292, 300, 302, 303, 304.
Toluylendiamin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300.
Tone, Untersuchung der Plastizität 234. — Meßinstrument 232.
Tonerde, Bestimmung in unlegiertem Stahl 210.
Torf, Bestimmung der Zusammensetzung und des Verarbeitungsgrades 440.
Triglyceride, Bestimmung der Acetylzahl 224.
Tropaalkaloide, methylierte, Bestimmung 460.
Tutocain, Nachweis mit Methylbindon 292, 304.

Uliron, Nachweis mit Methylbindon 292, 302.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Reaktion 227.
Unverseifbares, Bestimmung in sulfonierten Ölen 144.
Urin, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 381.
Urinoestrin, colorimetrische Bestimmung 73.
Urteere, Bestimmung von Asphaltenen 226.

Vakuumröhrenvoltmeter für potentiometrische Fällungstitrationen 112.
Vanadate, konduktometrische Titration mit Hilfe von Luteokobaltsalzen 341.
Vanadin, Bestimmung, polarographische in Sonderstählen 354, 357; photometrische in Werzeug- und Schnellarbeitsstählen 420; colorimetrische in legierten Stählen 421; potentiometrische Titration 353.
Verbrennliches, Bestimmung in carbonathaltigem Grubenstaub 440.
Verbrennungsprodukte, Probenahme beim Heizen von Koksöfen mit Hochofengas 439.
Verbrennungsschiffchen, Zangen zum Handhaben 113.
Verzinnungsschichten, Nachweis von Blei 128. — Bestimmung von Blei 126.
Viscosimeter (Bewegungsviscosimeter), für flüssige Asphaltprodukte 319.
Viscosität, Bestimmung in Cellulose 447.
Viscositätsbestimmung, Zeitmeßvorrichtung 114.
Vitamin A, colorimetrische Bestimmung 49, 50. — Trennung von Tocopherol 56.
Vitamin D, colorimetrische Bestimmung 53.
Vitamin E, Bestimmung 55; colorimetrische 56.

Vitamin K, Farbreaktion 57.
Volksernährung, Rohstoff-Fragen (W. Ziegelmayer) 37 (L).
Volumetrische Lösungen, Herstellung 252.
Vulkanisationsbeschleuniger, organische, Schnellnachweis 42. — Charakterisierung 42.

Wachsuntersuchung, Bewertung der analytischen Daten 224.
Waschmittel, Nachweis von Ligninsulfosäure 368. — Bestimmung des Kali-Natrongehaltes im gebundenen Alkali 370.
Wasser, colorimetrische Bestimmung von Blei 379, 382. — Wasser in Industrie und Haushalt (J. Leick) 144 [L].
Wasserbad, Apparat zur Konstanthaltung des Niveaus 114.
Wasserkulturgefäß 313.
Wassersättigung, Bestimmung in Ölsanden 433.
Wasserstoff, Reagens zum Nachweis 37.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung, in Kalklösungen 48; in sulfonierten Ölen 144; in photographischen Entwicklern und Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit 228.
Werkstoffe(Lederaustauschwerkstoffe), Abnutzungsprüfung 376.
Werkzeugstähle, photometrische Bestimmung von Vanadin 420.
Wismut, colorimetrische Bestimmung im Handelsblei 124.
Wolfram, polarographische Bestimmung in Sonderstählen 354, 357.

Xylidin, Nachweis mit Methylbindon 292, 300. — Bestimmung durch Messung des Nitritverbrauchs 31.

Zangen für Verbrennungsschiffchen 113.
Zeitmeßvorrichtung für Viscositätsbestimmungen 114.
Zellstoffwatte, Bestimmung von Holzschliff 160.
Zerschäumungsanalyse, Anwendung zur Anreicherung von Fermenten 69.
Zink, Bestimmung, durch Fällung mit anthranilsaurem Natrium 241; colorimetrische in Handelsblei 125; polarographische in Pflanzenmaterialien 155.
Zinn, colorimetrische Bestimmung in Handelsblei 124.
Zucker, reduzierende, Bestimmung in Maische 40.
Zündpunkt, Bestimmung in staubförmigen Brennstoffen 435.
Zündwilligkeit, Prüfung von Kraftstoffen für Hochleistungs-Dieselmotoren 437.